

RANDOLPH RIEMSCHEIDER, INGEBORG AHRLÉ,
WALTHER COHNEN und EVA HEILMANN

Untersuchungen in der Diphenylmethan-Reihe, X¹⁾

**Über das Verhalten einiger β,β -Dichlor- α,α -bis-[halogen-phenyl]-
äthane gegenüber Alkali**

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem *)

(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

β,β -Dichlor- α,α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan (Ic) reagiert bei 210–220° in Gegenwart von Alkali mit Äthylenglykol unter Acetalbildung; Verseifung führt zum 4,4'-Dichlor-diphenylacetaldehyd. Die 4-Brom-phenylverbindung (Id) verhält sich analog. Bei der Einwirkung von Alkali auf β,β -Dichlor- α,α -bis-[chlor-2-hydroxy-phenyl]-äthane bei Raumtemperatur entstehen unter Abspaltung von 2 Moll. Chlorwasserstoff Chlor-cumarono-cumarane (IX). Die Halogen-cumarono-cumarone (XII) lassen sich aus den β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[halogen-2-hydroxy-phenyl]-äthanen neben den entsprechenden Äthylenverbindungen gewinnen.

Es ist bekannt, daß β,β -Dichlor- α,α -bis-[halogen-phenyl]-äthane (I) (DDD-Körper) bei der Einwirkung von Alkali in die entsprechenden Äthylenverbindungen, die β -Chlor- α,α -bis-[halogen-phenyl]-äthene, übergehen²⁾. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen an DDD-Körpern haben wir, wie im folgenden gezeigt wird, im Laufe der letzten Jahre mehrfach ein abweichendes Verhalten beobachtet, besonders wenn wir die Verbindungen I einer Alkalibehandlung unterwarfen, die wir auch auf β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[halogen-phenyl]-äthane (III) (DDT-Körper) angewendet hatten. Einmal können DDD-Körper mit dem bei Einwirkung von Alkali als Lösungsmittel verwendeten Äthylenglykol unter Acetalbildung reagieren (Abschnitt A), zum anderen können DDD-Analoga mit phenolischen OH-Gruppen unter Acetalbildung intramolekular Chlorwasserstoff abspalten (Abschnitt B).

A. REAKTION DES ÄTHYLENGLYKOLS MIT DER CHCl_2 -GRUPPE EINIGER DDD-KÖRPER (I)

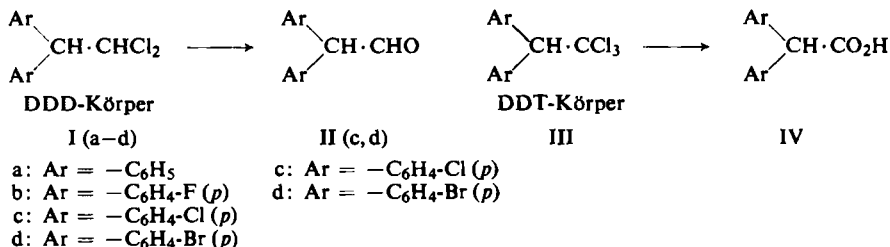
Ausgangspunkt für die folgenden Versuche war der Gedanke, durch Verseifung von DDD-Körpern I zu den entsprechenden Aldehyden II zu kommen, und zwar durch mehrstündiges Erhitzen mit NaOH in Äthylenglykol auf 160–170°, d. h. unter Bedingungen, unter denen DDT-Körper III die entsprechenden Essigsäuren IV liefern. Zu diesen Untersuchungen wurden die DDD-Körper Ia–d herangezogen.

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

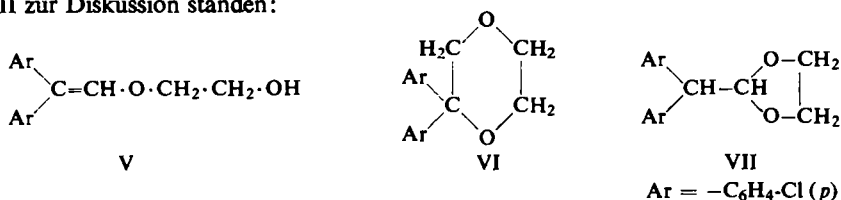
¹⁾ IX. Mitteil.: R. RIEMSCHEIDER und W. COHNEN, Chem. Ber. 91, 2600 [1958].

²⁾ Z. B. W. P. BUTTENBERG, Liebigs Ann. Chem. 279, 325 [1894].

Bei 160–170° lieferte das zunächst untersuchte Ic nur β -Chlor- α,α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthen, bei 210–220° jedoch ebenfalls nicht den erwarteten Aldehyd, sondern



eine bei 94° schmelzende Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$, für die die Formeln V, VI und VII zur Diskussion standen:



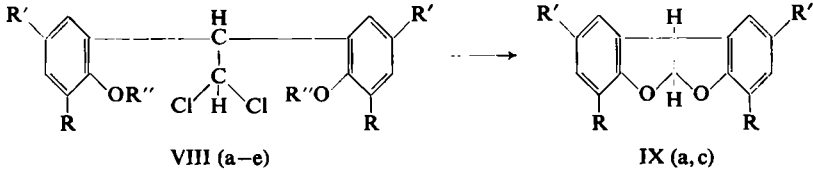
Das allen Formeln gemeinsame Diphenylmethangerüst konnte durch Oxydation mit Chromtrioxyd zu 4,4'-Dichlor-benzophenon nachgewiesen werden. Die Nicht-acetylierbarkeit schloß Formel V aus; zwischen VI und VII entschied das Verhalten gegen Alkali und verdünnte Säuren. Das Produkt war gegen Alkalien völlig beständig (kein Alkaliverbrauch nach Titration), wurde dagegen von 20-proz. Salzsäure oder 2*n* H_2SO_4 gespalten, was gegen ein Dioxanderivat VI spricht. Das Spaltprodukt erwies sich durch Analyse und Bildung eines *p*-Nitro-phenylhydrazons als der ursprünglich angestrebte 4,4'-Dichlor-diphenylacetaldehyd (IIc). Im Reaktionsgemisch ließ sich das abgespaltene Äthylenglykol als Dibenzoat nachweisen. β -Chlor- α,α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthen läßt sich wie Ic zum Acetal VII umsetzen.

Bei der Ausdehnung der Reaktion der CHCl_2 -Gruppe mit Glykol in Gegenwart von Alkali auf die anderen oben genannten DDD-Körper kamen wir zu folgendem Ergebnis: Die Ausbeute an Acetal nimmt mit steigendem Atomgewicht des *p*-ständigen Substituenten zu. Ia läßt sich nicht zum Acetal umsetzen, sondern nur zur Äthylenverbindung, mit Ib bilden sich geringe Mengen eines Acetals, während im Falle des zuerst untersuchten Ic die Ausbeute bei optimalen Bedingungen 41 % d. Th. beträgt. Bei Id steigt die Ausbeute an Acetal bis auf 70 % d. Th. Dieses läßt sich in den Aldehyd II d überführen.

B. INTRAMOLEKULARE REAKTION DER CHCl_2 -GRUPPE EINIGER β,β -DICHLOR- α,α -BIS-(HALOGEN-2-HYDROXY-PHENYL)-ÄTHANE MIT IHREN PHENOLISCHEN OH-GRUPPEN

Bei der Einwirkung von Alkali auf das aus 2,4-Dichlor-phenol und Dichloracetal hergestellte Kondensationsprodukt β,β -Dichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (VIIIa) entstand nicht die Äthylenverbindung, sondern schon bei Raumtemperatur in glatter Reaktion unter Abspaltung von 2 Moll. HCl (quantitativ bestimmt)

eine Verbindung vom Schmp. 246°, der nach Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung die Summenformel $C_{16}H_6Cl_4O_2$ zukommt. Die Verbindung läßt sich nicht acetylieren. Sie wird durch starkes Alkali in der Hitze leicht zu 3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-dihydroxybenzophenon (95 % Ausb.) abgebaut. Ein entsprechendes Ergebnis wurde bei der Behandlung mit HBr-haltigem Eisessig erzielt. Konz. Schwefelsäure führt in 2 Stdn. bei 120–130° nur zu 50-proz. Umsetzung.



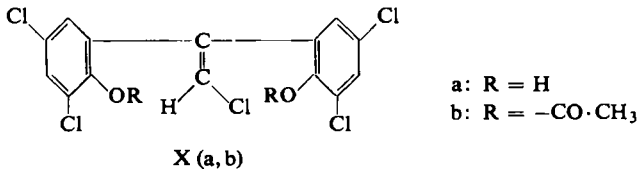
- a: R = R' = Cl; R'' = H
 b: R = R' = Cl; R'' = -CO·CH₃
 c: R = H; R' = Cl; R'' = H
 d: R = H; R' = Cl; R'' = -CO·CH₃
 e: R = H; R' = Cl; R'' = CH₃

- a: R = R' = Cl
 c: R = H; R' = Cl

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse und Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Modellen³⁾ kommt dieser Verbindung die Formel eines 5.7.5'.7'-Tetrachlor-[cumarano-2'.3':2.3-cumarans] (IXa) zu. Die Dipolmomentmessungen stehen damit im Einklang: $\mu_{\text{ber}} = 3.31$ D; $\mu_{\text{gem}} = 3.03$ D (s. Tab. S. 909).

Auch das Kondensationsprodukt aus *p*-Chlor-phenol und Dichloracetal, das β,β -Dichlor- α,α -bis-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (VIIIc), lieferte bei der Einwirkung von Alkali nicht die Äthylenverbindung, sondern 5.5'-Dichlor-[cumarano-2'.3':2.3-cumaran] (IXc).

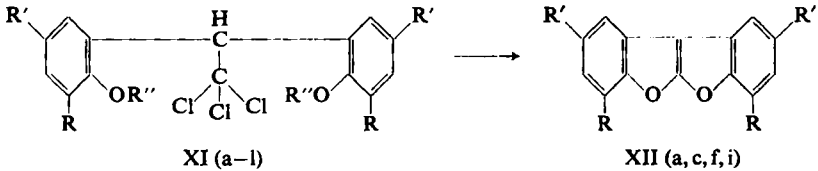
Die VIIIa entsprechende Äthylenverbindung Xa war auf dem üblichen Wege nicht erhältlich, ließ sich jedoch durch geeignete Acetylierungsversuche mit Acetanhydrid herstellen: Während VIIIa bei 100° das Diacetat VIIIb liefert, entsteht bei 136° das Diacetat Xb, aus dem Xa durch Verseifen isoliert werden kann.



Xa erwies sich als völlig alkalistabil und ließ sich nicht in IXa überführen. Auch β,β -Dichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthen geht keine Ringschlußreaktion ein, wohl aber die Trichloräthanverbindungen XIa, c, f und i, die wir durch Kondensation von Chloral mit 2.4-Dichlor-phenol, 2-Chlor-4-brom-phenol oder 4-Chlor-2-brom-phenol bzw. durch Kondensation von Chloral mit *p*-Chlor-anisol und anschließende Entmethylierung hergestellt haben. Bei der Behandlung von XIa mit starkem alkoholischem Alkali entsteht XIIa (unter Abspaltung von 3 Moll. HCl) neben der Äthylenverbindung (unter Abspaltung von 1 Mol. HCl). Die Dipol-

³⁾ Vgl. dazu R. RIEMSCHNEIDER, Z. Naturforsch. 11b, 43 [1956].

momentmessungen stehen mit der Konstitution XIIa im Einklang (s. Tab. S. 909). XIIc, f, i wurden in entsprechender Weise aus XIc, f, i erhalten.



a: R = R' = Cl; R'' = H

b: R = R' = Cl; R'' = -CO·CH₃

c: R = Cl; R' = Br; R'' = H

d: R = Cl; R' = Br; R'' = -CO·CH₃

e: R = Cl; R' = Br; R'' = CH₃

f: R = Br; R' = Cl; R'' = H

g: R = Br; R' = Cl; R'' = -CO·CH₃

h: R = Br; R' = Cl; R'' = CH₃

i: R = H; R' = Cl; R'' = H

k: R = H; R' = Cl; R'' = -CO·CH₃

l: R = H; R' = Cl; R'' = CH₃

a: R = R' = Cl

c: R = Cl; R' = Br

f: R = Br; R' = Cl

i: R = H; R' = Cl

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁴⁾

Herstellung der β,β -Dichlor- α,α -bis-[4-halogen-phenyl]-äthane (I)

β,β -Dichlor- α,α -diphenyl-äthan (1a): Einer Mischung von 9,5 g (0,05 Mol) Dichloracetal vom Sdp.₁₀ 65–66° und 8 g (0,1 Mol) Benzol, die sich in einem mit Rührer, Calciumchlorid und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben befand, ließ man unter Rühren im Verlauf von 15 Min. bei 0° 133 g (70 ccm) 103-proz. Schwefelsäure zutropfen. Nach 3 stdg. Rühren wurde auf Eis gegossen, die abgeschiedenen Kristalle scharf abgesaugt und auf Ton abgepreßt (7 g). Aus 96-proz. Äthanol weiße Kristalle vom Schmp. 77° (Lit.²⁾: 80°).

Das für diese und die weiteren Umsetzungen benutzte Dichloracetal stellten wir nach folgender Vorschrift dar: In 1 l Äthanol wurde zunächst unter Wasserkühlung, dann bei Raumtemperatur oder im Wasserbad bei 25–30° so lange Chlor eingeleitet, bis sich 2 Schichten gebildet hatten, wobei die untere Schicht ein Vol. von ca. 1 l hatte. Dies war, je nach Einleitungsgeschwindigkeit, nach 40–70 Stdn. der Fall. Das Gewicht der Lösung hatte sich dabei ungefähr verdoppelt. Die abgetrennte untere Schicht wurde mit 1 l Äthanol versetzt und mit Calciumcarbonat neutralisiert. Nach dem Absaugen erfolgte die Entfernung von überschüss. Äthanol und anderen wasserlöslichen Verunreinigungen durch Ausschütteln mit dem gleichen Vol. Wasser (ca. 1 l). Nach dem Trocknen der abgetrennten unteren Schicht mit Natriumsulfat destillierte das Reaktionsprodukt bei 14 Torr zwischen 69 und 72°. Ausb. 675 g.

Die β,β -Dichlor- α,α -bis-[4-halogen-phenyl]-äthane 1b vom Schmp. 77°, 1c vom Schmp. 111° und 1d vom Schmp. 133° stellten wir nach den an anderer Stelle veröffentlichten Vorschriften⁵⁾ dar.

⁴⁾ Sämtliche Schmp. sind nach Kofler bestimmt.

⁵⁾ R. RIEMSCHEIDER, 2. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1947, 166.

Alkalibehandlung von β , β -Dichlor- α , α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan (Ic) in Äthylenglykol

a) Bei 160—170°: 5 g Ic, 13 g Ba(OH)₂·8 H₂O und 100 ccm Äthylenglykol wurden 12 Stdn. unter Rückfluß auf 160—170° erhitzt. Nach dem Abkühlen gaben wir die gleiche Menge Wasser hinzu, machten mit HCl kongosauer und schüttelten mit Äther aus. Der Ätherextrakt wurde mit 250 ccm 5-proz. Natronlauge ausgezogen und der alkalische Extrakt einmal mit Äther gewaschen. Beim Ansäuern des alkalischen Extraktes konnte keine 4,4'-Dichlor-diphenylessigsäure vom Schmp. 166° (wie wir sie in einem entsprechenden Versuch aus *p,p'*-DDT erhalten haben) isoliert werden. Nun wurde der Ätherextrakt mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgezogen. Der aus Methanol umkristallisierte Rückstand schmolz bei 64°: 3.5 g β -Chlor- α , α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthen (Lit.⁶⁾: 64°).

b) Bei 210—220°: 5 g Ic, 13 g Ba(OH)₂·8 H₂O und 100 ccm Glykol wurden unter Rückfluß auf dem Ölbad 20 Stdn. auf 210—220° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde die gleiche Menge Wasser hinzugegeben, mit HCl kongosauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der mit Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt wurde vom Äther befreit und das hinterbleibende Kristallgemisch mit Methanol erwärmt, so daß die z. T. gebildete Äthylenverbindung in Lösung ging. Dann wurde der Rückstand durch Kochen in Methanol gelöst. 2maliges Umkristallisieren lieferte das bei 94° schmelzende *Acetal VII* in 40-proz. Ausb.

C₁₆H₁₄Cl₂O₂ (309.2) Ber. C 62.14 H 4.56 Cl 22.93 Gef. C 62.20 H 4.94 Cl 23.89

In entsprechender Weise erhielten wir aus 5 g Ic, 7 g NaOH in 100 ccm Äthylenglykol durch 15stdg. Erhitzen auf 210—220° 2 g *Acetal VII* vom Schmp. 94°.

Alkalibehandlung von β -Chlor- α , α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthen in Äthylenglykol: 2.5 g der unter a) erhaltenen Äthylenverbindung lieferten bei 14stdg. Erhitzen mit 10 g Ba(OH)₂·8 H₂O in 90 ccm Äthylenglykol auf 210—220° ebenfalls das bei 94° schmelzende *Acetal VII*, und zwar in einer Ausb. von 42% d. Th.

Oxydation des Acetals VII: 0.8 g *VII* vom Schmp. 94° wurden mit 2 g CrO₃ und 8 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, dann in Eiswasser gegossen; der Niederschlag lieferte aus Methanol 4,4'-Dichlor-benzophenon vom Schmp. 145°.

Nachweis der Glykolkomponente im Acetal VII: Eine Probe *VII* wurde mit *Benzoessäureanhydrid* im Überschuß und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß 2 Stdn. erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und auf Ton abgepreßt. Nach 4maligem Umkristallisieren aus Methanol wurde *Äthylenglykol-dibenzoat* vom Schmp. 72° isoliert (Lit.⁷⁾: 73—74°).

4,4'-Dichlor-diphenylacetaldehyd (IIc): 2 g *Acetal VII* vom Schmp. 94° wurden mit 70 ccm 20-proz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das abgeschiedene gelbe Öl wurde nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen, der Ätherextrakt mit K₂CO₃ entsäuert und getrocknet. Das nach dem Abziehen des Äthers hinterbleibende, klebrige Öl wurde beim Reiben mit 20 ccm Methanol krist. Wir erhielten nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol ca. 1 g (80% d. Th.) *IIc* vom Schmp. 147°.

C₁₄H₁₀Cl₂O (265.1) Ber. C 63.41 H 3.80 Cl 26.75 Gef. C 63.51 H 3.99 Cl 27.02

p-Nitro-phenylhydrazon: 0.3 g des Aldehyds *IIc* vom Schmp. 147° wurden in Methanol gelöst und mit einer frisch hergestellten Mischung von 3 g *p*-Nitro-phenylhydrazin und 60 ccm 50-proz. Essigsäure 1/2 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf Ton abgepreßt. Aus 80-proz. Methanol gelbrote, bei 211° schmelzende Kristalle.

C₂₀H₁₅Cl₂N₃O₂ (400.2) Ber. N 10.50 Gef. N 10.53

6) R. RIEMSCHEIDER, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1950, 681.

7) S. GABRIEL und TH. HEYMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2498 [1890].

Alkalibehandlung von β,β -Dichlor- α,α -bis-[4-brom-phenyl]-äthan (Id) in Äthylenglykol: 10 g Id vom Schmp. 133°, 19 g Ba(OH)₂·8 H₂O und 200 ccm Glykol wurden 16 Stdn. auf 210–220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die gleiche Menge Wasser zugegeben, mit HCl kongosauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde mit 5-proz. Natronlauge und mit Natriumsulfat getrocknet. Er hinterließ beim Abdampfen einen weißen Rückstand, der aus Methanol 7 g *Acetal* (entspr. VII) vom Schmp. 104° lieferte.

C₁₆H₁₄Br₂O₂ (398.1) Ber. C 48.27 H 2.82 Br 40.15 Gef. C 48.28 H 2.85 Br 39.89

Die Id entsprechende *Äthylenverbindung* vom Schmp. 106°, hergestellt durch 5stdg. Kochen von 2 g Id und 2 g KOH in 70 ccm 90-proz. Äthanol, gab mit dem bei 104° schmelzenden *Acetal* eine Schmelzpunktsdepression von 20°.

4,4'-Dibrom-diphenylacetaldehyd (IId): 1 g *Acetal* vom Schmp. 104° (aus Id) wurde mit 50 ccm 20-proz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es schied sich ein Öl ab, das nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Entsäuern mit K₂CO₃ wurde der Äther abgezogen, und wir erhielten ein gelbes Öl, das beim Reiben mit Methanol krist. wurde. Aus Methanol erhielten wir 0.3 g *IId* in weißen Kristallen vom Schmp. 170°, die durch Überführung in das bei 214° schmelzende *p*-Nitro-phenylhydrazon identifiziert wurden.

C₁₄H₁₀Br₂O (354.0) Ber. C 47.50 H 2.82 Br 45.15 Gef. C 47.29 H 2.70 Br 45.30

Der Aldehyd *IId* ließ sich durch Acetalisierung wieder in die bei 104° schmelzende Verbindung überführen: 0.7 g *IId* wurden mit 2 g *Orthoameisensäure-äthylester* und 2.5 g Glykol langsam auf dem Ölbad erwärmt. Bei 100° Badtemperatur setzte die Reaktion ein, und es destillierte ein Gemisch von Ameisensäureester und wäßr. Äthanol ab. Wir erwärmten langsam bis auf 150°, bis kein Destillat mehr überging. Im Vak. wurden überschüss. Orthoester und Glykol entfernt. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Äthers erhielten wir das *Acetal* als weißen Rückstand vom Schmp. 104°.

β,β -Dichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (VIIIa): Zum Gemisch von 96 g (0.6 Mol) *2,4-Dichlor-phenol* und 54 g (0.3 Mol) *Dichloracetal* gab man bei 80° unter kräftigem Rühren auf einmal 350 ccm 96-proz. Schwefelsäure. 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 eingeengten Mutterlauge noch 5 g (insgesamt 46% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 180–190°. *VIIIa* schmolz nach Umkristallisieren aus Eisessig, Chloroform oder Ligroin bei 196–197°.

C₁₄H₈Cl₆O₂ (420.9) Ber. C 39.94 H 1.90 Gef. C 39.90 H 1.88

Behandlung von β,β -Dichlor- α,α -bis-[3,5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (VIIIa) mit Alkali:

a) *Mit NH₃:* Die Lösung von 111 g *VIIIa* vom Schmp. 197° in 1000 ccm ammoniakgesättigtem Methanol wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Ausb. an ausgefallenen farblosen Kristallen betrug 81 g (87% d. Th.). Aus 600 ccm Acetanhydrid kristallisierten 77 g *5.7.5'.7'-Tetrachlor-[cumarano-2'.3':2,3-cumaran]* (*IXa*) vom Schmp. 245–246°.

b) *Mit KOH in der Kälte:* Zur Lösung von 10 g *VIIIa* in 50 ccm Methanol wurden 50 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge gegeben und bei Raumtemperatur stehengelassen. Der nach einigen Stdn. abgesaugte Niederschlag wurde mit Wasser vom KCl befreit. Ausb. 5 g *IXa* vom Schmp. 245–246°.

C₁₄H₆Cl₄O₂ (348.0) Ber. C 48.32 H 1.74 Cl 40.75 Gef. C 48.56 H 1.83 Cl 40.57

c) Durch Einwirkung von *Pyridin* in der Hitze auf VIIIa erhält man IXa ebenfalls in sehr guter Ausbeute.

d) *Mit KOH in der Hitze*: 5 g VIIIa vom Schmp. 197° wurden in 50 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge gelöst und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung und Versetzen mit Wasser wurde abgesaugt und mit dest. Wasser chloridfrei gewaschen. Ausb. 4 g vom Schmp. 177—183°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das 3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-dihydroxy-benzophenon bei 185—186°. Ausb. 96% d. Th.



Behandlung von 5.7.5'.7'-Tetrachlor-[cumarano-2'.3':2.3-cumaran] (IXa) mit Alkali: 5 g IXa wurden in 50 ccm Methanol suspendiert und nach Zusatz von 2 g KOH 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung, in wäbr. HCl gegossen, abgesaugt und getrocknet, lieferte 4.9 g (97% d. Th.) 3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-dihydroxy-benzophenon vom Schmp. 180—183°.

Behandlung von IXa mit Säuren: 2 g IXa ergaben nach 2 stdg. Erhitzen mit 10 ccm konz. Schwefelsäure auf 120—130° 0.6 g unverändertes Ausgangsprodukt und 0.7 g 3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-dihydroxy-benzophenon (Trennung durch Methanol).

Diacetat: Durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Schmp. 126°.



Dimethyläther: Durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkalischer, alkoholischer Lösung. Schmp. 107°.



β,β-Dichlor-α,α-bis-[3.5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]-äthan (VIIIb): 2 g VIIIa wurden mit Acetanhydrid und Natriumacetat 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Zersetzen des Acetanhydrides mit Wasser wurde das Rohprodukt umkristallisiert. Ausb. 1.6 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das *Diacetat VIIIb* bei 172—173°.



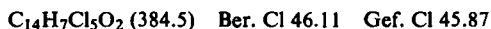
β-Chlor-α,α-bis-[3.5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]-äthen (Xb): 10 g VIIIa wurden mit Acetanhydrid und Natriumacetat 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zersetzen des überschüss. Acetanhydrides mit Wasser und mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz Xb bei 136—137°.



β-Chlor-α,α-bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthen (Xa)

a) *Durch Verseifung des Diacetates Xb mit Schwefelsäure*: 10 g Xb wurden mit 50 ccm 96-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Eingießen in Wasser, Absaugen und Trocknen wurde das Rohprodukt aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (32% d. Th.) vom Schmp. 116—120°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Ligroin schmolz Xa bei 120—121°.

b) *Durch Verseifung des Diacetates Xb mit methanol. Kalilauge*: In 200 ccm 1.5-proz. methanol. Kalilauge wurden 7.6 g Xb suspendiert und die Lösung innerhalb von 10 Min. auf 60° erhitzt. Nach weiterem 10 min. Erhitzen auf 60° wurde mit wäbr. HCl angesäuert und das in der Kälte abgeschiedene Salz abfiltriert. Nach dem Entfernen des Methanols verblieb ein langsam kristallisierendes, hellgelbes Öl. Aus 90 ccm Ligroin kristallisierten 5.4 g (87% d. Th.) Xa vom Schmp. 119—121°.



β,β -Dichlor- α,α -bis-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (VIIIc): Der Lösung von 26 g (0.2 Mol) *p*-Chlor-phenol und 18 g (0.1 Mol) Dichloracetal in 50 ccm Eisessig ließ man unter Rühren bei 5–10° innerhalb von 2 Stdn. 50 ccm 96-proz. Schwefelsäure zutropfen. Nach weiterem 20 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurden nochmals 50 ccm 96-proz. Schwefelsäure innerhalb 1 Stde. zugegeben. Das sich dabei abscheidende Produkt wurde auf Eis gegossen und mit Wasser gewaschen. Aus 100 ccm Benzol kristallisierten 15.4 g (44% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 87–138°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin wurde VIIIc gereinigt. Schmp. 138–139°.

$C_{14}H_{10}Cl_4O_2$ (352.0) Ber. Cl 40.29 Gef. Cl 39.99

Diacetylverbindung (VIIIId): 3 g VIIIc vom Schmp. 139° wurden mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. auf 100° oder unter Rückfluß erhitzt. Nach der Zersetzung des Acetanhydrides betrug die Rohausbeute 2.9 g (78% d. Th.) vom Schmp. 116–124°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das Diacetat VIIIId bei 124–126.5°.

$C_{18}H_{14}Cl_4O_4$ (436.1) Ber. C 49.57 H 2.57 Gef. C 49.39 H 2.39

Einwirkung von Alkali auf VIIIc: 1.8 g VIIIc vom Schmp. 139° wurden in 10 g 10-proz. methanol. Kalilauge gelöst. Nach 1 Min. schieden sich Kristalle ab, die nach 1 Stde. abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Ausb. 1.1 g (77% d. Th.) 5.5'-Dichlor-cumaran-2'.3':2.3-cumaran] (IXc) vom Schmp. 233–234°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig stieg der Schmp. auf 234–235°.

$C_{14}H_8Cl_2O_2$ (279.1) Ber. Cl 25.41 Gef. Cl 25.40

β,β -Dichlor- α,α -bis-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-äthan (VIIIe): Zur Mischung von 28 g (0.2 Mol) *p*-Chlor-anisol und 18 g (0.1 Mol) Dichloracetal wurden ohne Außenkühlung unter Rühren auf einmal 100 ccm 96-proz. Schwefelsäure gegeben. Die Lösung erwärmte sich dabei auf ca. 50°. Nachdem sich das Reaktionsgemisch wieder abgekühlt hatte, wurde das Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 31 g (82% d. Th.) vom Schmp. 167–173°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol schmolz die reine Verbindung VIIIe bei 172–174°.

$C_{16}H_{14}Cl_4O_2$ (380.1) Ber. Cl 37.31 Gef. Cl 36.96

Entmethylierung: 5 g VIIIe wurden mit 20 ccm HBr-gesättigtem Eisessig 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Der nach Abdestillieren des Eisessigs verbleibende Rückstand löste sich mit rotvioletter Farbe in Benzol. Nach 4 Wochen waren 1.8 g (39% d. Th.) Substanz vom Schmp. 90–112° auskristallisiert, die sich durch den Übergang in IXc bei Einwirkung von Alkali als β,β -Dichlor- α,α -bis-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (VIIIc) identifizieren ließen.

Behandlung von β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XIa)⁸⁾ mit Alkali: Die Lösung von 20 g XIa in 100 ccm Methanol wurde mit der Lösung von 20 g KOH in 100 ccm Methanol vermischt und 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Ausbeute an ausgefallenem XIIIa vom Schmp. 265–269° betrug 3.0 g (20% d. Th.). Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingeeengt und mit Wasser versetzt. Mit HCl fielen 12.5 g (68% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 175–192° aus. Nach dem Umkristallisieren aus 100 ccm Benzol konnten sie durch den Schmp. von 194–195° und durch die Bildung des Pyridinsalzes in Äthanol vom Schmp. 192–193° als β,β -Dichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthen identifiziert werden⁸⁾.

β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[3.5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]-äthan (XIb): 8 g XIa wurden mit Acetanhydrid und Natriumacetat 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Zersetzen des Acetanhydrides mit Wasser wurde das Rohprodukt aus Äthanol umkristalli-

⁸⁾ VII. Mitteil.: R. RIEMSCHEIDER und W. COHNEN, Chem. Ber. 90, 2727 [1957].

siert. Ausb. 6.6 g. Schmp. des durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigten *Diacetates XIb* 182–183°.

β,β-Dichlor-α,α-bis-[3,5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]-äthen: 10 g *XIa* wurden mit *Acetanhydrid* und *Natriumacetat* 2 Stdn. unter Rückfluß (136°) erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung ließen sich 10.5 g Rohprodukt gewinnen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 187°.

β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[3-chlor-5-brom-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XIc): Zu der Schmelze von 16 g (0.1 Mol) *Chloral* und 42 g (0.2 Mol) *2-Chlor-4-brom-phenol* vom Schmp. 47–48° wurden bei 50° auf einmal 150 ccm 96-proz. Schwefelsäure gegeben und bei dieser Temperatur turbiniert. Nach 2 Stdn. hatte sich ein Reaktionsprodukt abgeschieden. Die nach dem Gießen auf Eis erhaltene weiße plastische Masse wurde aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 8–10 g (15–18% d. Th.). *XIc* schmilzt bei 203–204°.

$C_{14}H_7Br_2Cl_5O_2$ (544.2) Hal als Cl Ber. 49.65 Gef. 49.49

Das durch Erhitzen mit *Acetanhydrid* und *Natriumacetat* auf 100° erhaltene *Diacetat XIc* schmolz bei 194–195°.

$C_{18}H_{11}Br_2Cl_5O_4$ (631.2) Ber. C 34.25 H 1.76 Gef. C 33.94 H 1.92

Zur weiteren Charakterisierung von *XIc* diente der durch Behandeln mit äther. *Diazomethan*lösung hergestellte *Dimethyläther XIe* vom Schmp. 163°.

$C_{16}H_{11}Br_2Cl_5O_2$ (572.4) Ber. C 33.57 H 1.94 Hal als Cl 47.20
Gef. C 32.93 H 2.01 Hal als Cl 47.27

Behandlung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[3-chlor-5-brom-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XIc) mit Alkali: Die nach 1stdg. Erhitzen von 1.9 g *XIc* in 15 ccm konz. methanol. Kalilauge ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *Acetanhydrid* schmolz *XIc* bei 306–307°.

$C_{14}H_4Br_2Cl_2O_2$ (434.9) Ber. C 38.66 H 0.92 Gef. C 38.60 H 1.15

β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[5-chlor-3-brom-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XI f): Zur Mischung von 7 g (0.05 Mol) *Chloral* und 22 g (0.1 Mol) *4-Chlor-2-brom-phenol* vom Schmp. 31° wurden unter Rühren auf einmal 150 ccm 96-proz. Schwefelsäure gegeben. Nach 2stdg. Turbinieren wurde auf Eis gegossen und mit Wasser gewaschen. Aus Eisessig 4 g (15% d. Th.) *XI f* vom Schmp. 189–191°. Der Schmp. des reinen *XI f* lag bei 191–192°.

$C_{14}H_7Br_2Cl_5O_2$ (544.2) Hal als Cl Ber. 49.65 Gef. 49.82

Das zur Charakterisierung durch Erhitzen von *XI f* mit *Acetanhydrid* und *Natriumacetat* auf 100° hergestellte *Diacetat XIg* schmolz bei 188–189°.

$C_{18}H_{11}Br_2Cl_5O_4$ (631.2) Ber. C 34.25 H 1.76 Gef. C 33.72 H 1.92

Durch Behandeln von *XI f* mit äther. *Diazomethan*lösung wurde der *Dimethyläther XIh* vom Schmp. 166–168° hergestellt.

$C_{16}H_{11}Br_2Cl_5O_2$ (572.4) Ber. C 33.57 H 1.94 Gef. C 33.57 H 2.01

Behandlung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[5-chlor-3-brom-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XI f) mit Alkali: 2 g *XI f* wurden mit 15 ccm konz. methanol. Kalilauge 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus *Acetanhydrid* umkristallisiert. Ausb. 0.15 g *XIIf*. Schmp. 299–301°.

$C_{14}H_4Br_2Cl_2O_2$ (434.9) Ber. C 38.66 H 0.92 Gef. C 38.58 H 1.07

β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-äthan (XI l): Zu der Mischung von 7 g (0.5 Mol) *p-Chlor-anisol* und 4.5 g (0.025 Mol) gepulvertem *Chloralhydrat* wurden unter

Rühren auf einmal 80 ccm 96-proz. Schwefelsäure gegeben. Nach wenigen Min. hatte sich ein weißes Produkt abgeschieden, das nach 30 min. Rühren abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 8 g. Aus 120 ccm Äthanol kristallisierten 7 g XI¹ in farblosen Kristallen vom Schmp. 154°.

β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XI¹): 8 g XI¹ wurden mit HBr-gesättigtem Eisessig im Bombenrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Entfernen des Eisessigs i. Vak. und Zugabe von etwas Benzol kristallisierte das Produkt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz das reine XI¹ bei 215–216°.

Zur Charakterisierung von XI¹ wurde durch 2stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 100° das *Diacetat XI^{1k}* dargestellt. Schmp. 126–128°.

Behandlung von β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[5-chlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (XI¹) mit Alkali: Auf das rohe XI¹ wurde heiße, konzentrierte methanol. Kalilauge gegossen. Unter Aufsieden schied sich sofort Kristalle ab. Abgesaugt und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert, schmolz das reine XI¹ⁱ bei 236–238°.



Die Dipolmomentmessungen erfolgten wie in der VIII. Mitteil. dieser Reihe⁹⁾ beschrieben (in Benzol bei 25°, Dipolmeter nach SLEVOGT). Die Meßwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Meßwerte zur Bestimmung der Dipolmomente von IX a und XII a

Verbindung	ω	ε	n		μ (Debye)	
					gemessen	berechnet
IX a	0.000	2.2815	1.5001	α = 3.24	3.03	3.31 ± 0.19
	1.816	2.2874	1.5003	γ = 0.0947		
	6.296	2.3026	1.5007			
	12.542	2.3223	1.5013			
XII a	0.000	2.2830	1.5002	α = 0.504	0.84	1.06 ± 0.24
	1.112	2.2835	1.5003	γ = 0.0971		
	1.853	2.2842	1.5004			
	3.151	2.2846	1.5005			

⁹⁾ Vgl. vorstehende Arbeit und Chem. Ber. 89, 2702 [1956].