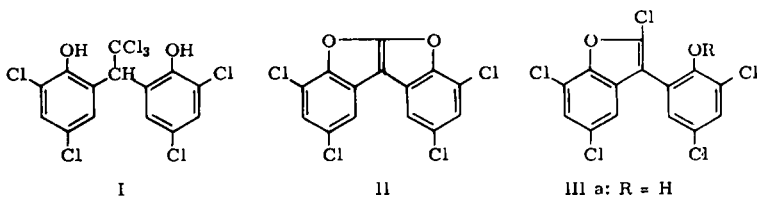


RANDOLPH RIEMSCHNEIDER und DIETER LANGE

**Notiz über das Verhalten von
2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan
gegenüber Alkali ¹⁾**

Aus dem Institut für Biochemie der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 3. August 1963)

Während die Behandlung von 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (I) mit methanolischem Alkali zu 5.7.5'.7'-Tetrachlor-[cumarono-2',3':2.3-cumaron] (II) führt²⁾, erhielten wir beim Kochen von I mit wäßriger Natron- oder Kalilauge neben dem in Lösung bleibenden 2.2-Dichlor-1.1-bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthylen die im wäßrigen Medium unlöslichen Alkalisalze III b und III c des 2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-cumarons (III a).



III a, das sich aus III b oder III c durch Behandeln mit Eisessig gewinnen läßt, kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 208°.

Bei der Acetylierung von III a mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid/Natriumacetat resultiert 2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]-cumaron (III d); Methylierung von III b oder III c mit Dimethylsulfat führt zum 2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-cumaron (III e).

Bei der Verseifung von III d mit wäßrigem oder methanolischem Alkali erhält man ebenso wie bei der Alkalibehandlung von III a die Salze III b bzw. III c.

Die Verbindungen des Typs III lassen sich durch Behandeln mit methanolischem Alkali nicht weiter zu II umsetzen. Desgleichen ist das 2.2-Dichlor-1.1-bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthylen alkalistabil und liefert bei der Behandlung mit Alkali kein Produkt vom III-Typ.

Na-Salz des 2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-cumarons (III b)

a) 4.6 g (10 mMol) 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-äthan (I)³⁾ wurden mit 8 g (0.2 Mol) NaOH in 100 ccm Wasser in der Kälte gelöst. 10 Min. langes Kochen lieferte ein hellgelbes Produkt; nach dem Trocknen 2.4 g (60% d. Th.) vom Schmp. 330–350° (Zers.)⁴⁾.

¹⁾ XI. Mittel. d. Reihe: „Untersuchungen an Diphenylmethanderivaten“.

²⁾ X. Mittel.: R. RIEMSCHNEIDER, I. AHRLE, W. COHNEN und E. HEILMANN, Chem. Ber. 92, 900 [1959].

³⁾ VII. Mittel.: R. RIEMSCHNEIDER und W. COHNEN, Chem. Ber. 90, 2720 [1957].

⁴⁾ Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach KOFLER bestimmt.

b) 3.8 g (10 mMol) 2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-cumaron (III a) wurden mit 1.6 g (40 mMol) NaOH in 50 ccm Methanol bis zur vollständigen Lösung unter Rückfluß gekocht. Durch Ausfällen mit Wasser wurden 3.8 g (95% d. Th.) vom Schmp. 344–347° (Zers.) isoliert.

c) 4.2 g (10 mMol) 2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]-cumaron (III d) wurden wie bei b) umgesetzt. Es wurden 3.7 g (92% d. Th.) vom Schmp. 344–347° (Zers.) erhalten.

$C_{14}H_4Cl_5O_2Na$ (404.5) Ber. C 41.58 H 1.00 Cl 43.83 Gef. C 40.90 H 1.20 Cl 43.58

Analog wurde durch Umsetzung von I mit wäßriger Kalilauge das *Kallumsalz des 2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-cumarons* (III c) erhalten (Schmp. 300–302° (Zers.)).

2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-hydroxy-phenyl]-cumaron (III a): 2.1 g (5.0 mMol) III c wurden mit 30 ccm Eisessig bis zur Lösung aufgeköcht. Nach dem Abkühlen hatten sich 1.5 g (79% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 208° ausgeschieden.

$C_{14}H_5Cl_5O_2$ (382.5) Ber. C 43.96 H 1.32 Cl 46.35 Gef. C 43.80 H 1.40 Cl 46.30

2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-acetoxy-phenyl]-cumaron (III d): III a bzw. III b bzw. III c wurde mit *Acetylchlorid* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht; danach wurde vom Rückstand abfiltriert und das *Acetylchlorid* i. Vak. abgezogen. Die zurückbleibenden Kristalle (80–85% d. Th.) wurden mehrmals aus Chloroform umkristallisiert: Schmp. 156–157°.

$C_{16}H_7Cl_5O_3$ (424.5) Ber. Cl 41.76 Gef. Cl 41.58

2.5.7-Trichlor-3-[3.5-dichlor-2-methoxy-phenyl]-cumaron (III e): 2.1 g (5.0 mMol) III c wurden in 50 ccm Methanol gelöst und bei Raumtemp. mit *Dimethylsulfat* methyliert. Das ausfallende III e wurde aus Chloroform umkristallisiert: 0.9 g (45.5% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 185–185.5°.

$C_{15}H_7Cl_5O_2$ (396.5) Ber. Cl 44.71 Gef. Cl 44.80