

Äther und Thioäther des 1,2,4,5-Tetrakis-hydroxymethyl-benzols

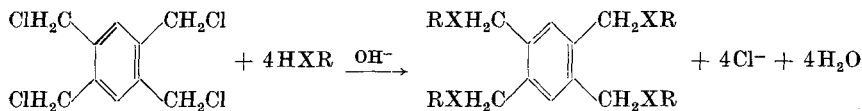
VON GERHARD DRECHSLER und MANFRED ZIELINSKI

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Tetrachlordurol mit einigen aliphatischen Alkoholen, Phenolen und Thiophenolen wurden die entsprechenden Äther und Thioäther dargestellt. Der mit Pentachlorthiophenol erhaltene Äther konnte in zwei isomeren Formen gewonnen werden. Wie das Kalottenmodell zeigt, handelt es sich aller Voraussicht nach um eine räumliche Isomerie.

Durch die Arbeiten zur Synthese von Polybenzylbenzolen¹⁾²⁾, die vom 1,2,4,5-Tetrakis-chlormethyl-benzol (Tetrachlordurol) ihren Ausgang nahmen, hat diese Verbindung in letzter Zeit an Interesse gewonnen. Da von ihr erst wenige Derivate bekannt sind¹⁻⁶⁾, wurden aus ihr einige aliphatische und aromatische Äther und Thioäther zwecks Prüfung ihrer Eigenschaften dargestellt:



Von den aliphatischen Äthern (Tab. 1) war bisher lediglich der Tetramethyläther (Verb. 1)⁵⁾ bekannt. Die niedrige Ausbeute an 1,2,4,5-Tetrakis-isopropoxymethyl-benzol (Verb. 4) hat ihre Ursache darin, daß bei dieser Umsetzung stets eine in Alkohol und Äther unlösliche hochmolekulare Sub-

¹⁾ E. PROFFT, G. DRECHSLER u. H. OBERENDER, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 104 (1960).

²⁾ G. DRECHSLER u. G. GEHRMANN, *J. prakt. Chem.* [4] **23**, 234 (1964).

^{2a)} G. GEHRMANN, Diplomarbeit, (1,2,4,5-Tetrakis-rhodanomethyl-benzol; andernorts nicht veröffentlicht) Merseburg 1960, S. 50.

³⁾ W. RIED u. H. BODEM, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **89**, 2328 (1956).

⁴⁾ A. BENNING u. O. GROSSKINSKY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **87**, 54 (1954).

⁵⁾ M. KULKA, *Can. J. Res.* **23**, Sect. B, 106 (1945); *Chem. Abstr.* 4320 (1945).

⁶⁾ P. RUGGLI u. G. GEIGER, *Helv. chim. Acta* **30**, 2035 (1947).

Tabelle 1
1,2,4,5-Tetrakis-alkoxymethyl-benzole

$$\begin{array}{c} \text{R-O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{O-R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O-R} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{R-O-CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{O-R} \\ | \\ \text{CH}_2\text{O-R} \end{array}$$

Verb.-Nr.	R	Siedepunkt °C/Torr	Brechung n_D^{20}	Schmelzpunkt °C	Rohaus- beute%	Summenformel (Mol.-Gew.)	ber. %	Analyse gef. %
1	CH ₃ ⁵⁾	—	—	43–44 (Petroläther)	90 ^{b)}	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ (254,3)	—	— ⁵⁾
2	C ₂ H ₅	200–210/10	—	52–53 (Äthanol)	67	C ₁₈ H ₃₀ O ₄ (310,4)	C 69,64 H 9,74	69,55 9,58
3	C ₃ H ₇	156/0,2	1,4802	13,5–14	71	C ₂₂ H ₃₈ O ₄ (366,5)	C 72,09 H 10,45	72,17 10,45
4	i-C ₃ H ₇	143–145/ 0,2–0,3	—	49 (60proz. Äthanol)	18	C ₂₂ H ₃₈ O ₄ (366,5)	C 72,09 H 10,45	71,59 10,49
5	C ₄ H ₉	178–180/ 0,12–0,13	1,4830	10–11	73	C ₂₆ H ₄₆ O ₄ (422,7)	C 73,89 H 10,97	73,91 10,98
6	i-C ₄ H ₉	172–173/0,13	1,4789	31 (Methanol; Äthanol)	60	C ₂₆ H ₄₆ O ₄ (422,7)	C 73,89 H 10,97	74,10 10,68
7	C ₅ H ₁₁	201/0,13	1,4810	8	76	C ₃₀ H ₅₄ O ₄ (478,8)	C 75,26 H 11,37	74,81 11,35
8	i-C ₅ H ₁₁	197–197,5/0,2	1,4788	15–15,5	55	C ₃₀ H ₅₄ O ₄ (478,8)	C 75,26 H 11,37	75,36 11,43
9	CH ₂ —CHBr—CH ₂ Br	—	—	95 (Äthanol)	55	C ₂₂ H ₃₀ Br ₂ O ₄ (997,8)	C 26,48 H 3,03	26,66 2,87

stanz im Verhältnis 1:3 bis 1:2 zur Menge des Natriumchlorids mit ausfiel und beim Destillieren der größte Teil verharzte. Bei den anderen Äthern waren die Mengen des Nebenproduktes und des Destillationsrückstandes wesentlich geringer. Der Tetra-allyl-äther ließ sich nicht analysenrein gewinnen. Er zersetzte sich teilweise beim Destillieren. Durch Bromaddition konnte aber aus ihm 1,2,4,5-Tetrakis- $[\beta,\gamma]$ -dibrom-propoxymethyl]-benzol (Verb. 9) gewonnen werden.

Die leichte Zersetzlichkeit des Tetra-allyl-äthers kommt u. a. darin zum Ausdruck, daß er nach längerem Stehen (etwa 8 Wochen) wieder den typischen Geruch des Allylalkohols aufwies. Ähnlich verhielt sich auch der Tetra-isobutyl-äther (Verb. 6), bei dem ebenfalls nach längerem Stehen Isobutanogeruch auftrat. Die vorher bei 31° schmelzende kristallisierte Substanz wurde dann bei Temperaturen von etwas über 0° nicht mehr fest.

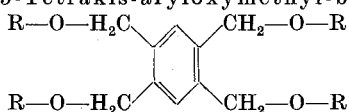
Wie v. BRAUN⁷⁾ beim Benzyl- und Xylylbromid feststellen konnte, lassen sich Halogenmethylverbindungen wegen der α -Stellung des Halogens zum Benzolkern sehr leicht, und zwar bereits durch Kochen mit wäßrigem Alkohol ohne Alkalizusatz, weitgehend in die entsprechenden Äther überführen. β -Phenyläthylhalogenide reagieren unter diesen Bedingungen selbst bei stundenlangem Kochen nicht. Beim Tetrachlordurol beobachteten wir ebenfalls eine starke Tendenz zur Ätherbildung. So konnte beispielsweise der Tetra-isobutyläther schon durch einfaches Kochen von Tetrachlordurol mit Isobutanol in guter Ausbeute erhalten werden.

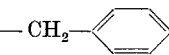
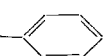
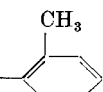
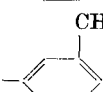
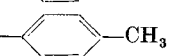
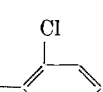
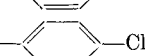
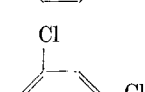
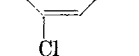
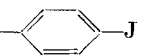
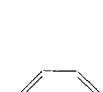
Die Synthese der aromatischen Äther (Tab. 2) verlief im allgemeinen glatt. Bei den Halogen- und Nitro-phenyläthern entstanden aber bevorzugt Substanzgemische, die zudem noch unverändertes Ausgangsmaterial enthielten und aus denen sich die analysenreinen Verbindungen nur in relativ geringer Ausbeute isolieren ließen. So betrug z. B. beim Tetra-p-nitrophenyläther (Verb. 19) die Reinausbeute nur 6,2%.

Die ursprüngliche Annahme, daß die schlechte Ausbeute in diesem Falle darauf zurückzuführen sein könnte, daß in Suspension gearbeitet werden mußte, weil das Kaliumsalz des p-Nitrophenols in Äthanol schwer löslich ist, wurde durch die analoge Umsetzung des Tetrachlordurols mit 4 Molen Kalium-o-nitrophenolat widerlegt. Hier gingen beide Reaktionspartner in Lösung. Trotzdem fand auch diesmal nur eine träge und unvollständige Reaktion statt unter Bildung eines Substanzgemisches. Es konnte eine Verbindung isoliert werden, die sich als 1,2,4-Tris-[2-nitro-phenoxy-methyl]-5-chlormethyl-benzol (Verb. 21) erwies.

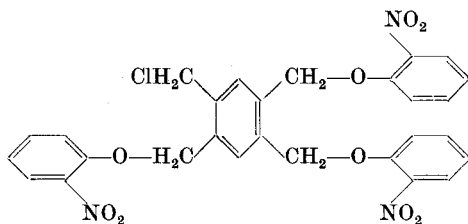
⁷⁾ J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1350 (1910).

Tabelle 2
1,2,4,5-Tetrakis-aryloxymethyl-benzole



Verb. Nr.	R	Schmelzpunkt °C	Rohausbeute %	Summenformel (Mol-Gewicht)	Analyse	
					ber. %	gef. %
10		97 (Äthanol)	72	$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (558,7)	C 81,69 H 6,86	82,07 6,78
11		138 (Butanol)	64	$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (502,6)	C 81,25 H 6,02	81,20 6,08
12		146 (Butanol)	82	$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (558,7)	C 81,69 H 6,86	81,82 6,89
13		111 (Butanol)	98	$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (558,7)	C 81,69 H 6,86	82,13 6,90
14		151,5 (Butanol)	80	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (558,7)	C 81,69 H 6,86	81,85 6,90
15		199–200 (Butanol)	77*)	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (640,4)	C 63,77 H 4,09	63,35 4,05
16		164–165 (Butanol)**)	82	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (640,4)	C 63,77 H 4,09	64,03 4,21
17		204 (Chloroform)	44	$\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{Cl}_{12}\text{O}_4$ (916,0)	C 44,58 H 1,98 Cl 46,45	44,77 2,28 46,10
18		197–198 (Chlorbenzol-Chloroform • 1:16 bis 1:7)	71	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{J}_4\text{O}_4$ (1006,2)	C 40,59 H 2,61	40,58 2,73
19		306–307 (Z.) ⁺ (Dimethylformamid)	22	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{12}$ (682,6)	C 59,82 H 3,84 N 8,21	59,38 3,93 8,28
20		284–285 (Dimethylformamid)	63	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{12}$ (682,6)	C 59,82 H 3,84 N 8,21	59,67 3,93 8,01

*), **) u. +) s. S. 311.



Verbindung 21 (Fp. 210–211°)

Die Entstehung dieser interessanten Verbindung ist durch ihre Schwerlöslichkeit in Äthanol zu erklären. Sie fällt aus, ehe das letzte Halogenatom ersetzt worden ist. Durch Arbeiten in Dimethylformamid, in dem Verbindung 21 leicht löslich ist, konnte mit 4 Molen Kalium-o-nitrophenolat ohne weiteres der Tetraäther (Verb. 20) erhalten werden. Mit 3 Molen des Phenolats entstanden in Dimethylformamid Verb. 20 und 21 nebeneinander. Da sich die mit halogenierten und nitrierten Phenolen gewonnenen Reaktionsprodukte durchweg in Alkohol nur wenig lösen, dürfte das Arbeiten in Dimethylformamid für die Gewinnung der Tetraäther allgemein von Vorteil sein.

Thioäther sind von gewisser Bedeutung für die Bekämpfung roter Spinnen und Milben⁸⁾⁹⁾. Tab. 3 zeigt die dargestellten Thioäther.

Außer beim Pentachlorthiophenol (Verb. 27) verliefen die Umsetzungen fast quantitativ. Der Thiobenzyl-, Thiophenyl- und Thio-o-kresyläther (Verb. 22, 23 und 24) neigen sehr dazu, als Öle anzufallen. Sie konnten daher nicht aus Alkoholen, sondern nur aus wenig Aceton umkristallisiert werden.

Die Umsetzung des Tetrachlordurools mit Pentachlorthiophenol ergab zwei Substanzen, die nach dem Umkristallisieren beide bei 261° schmolzen, sich aber etwas durch ihre Löslichkeit unterschieden (Substanz II ist etwas schwerer löslich als Substanz I).

Beide Substanzen sind 1,2,4,5-Tetrakis-[pentachlorphenyl-mercaptomethyl]-benzol (Verb. 27). Ihre Mischschmelzpunktsbestimmung ergab eine Depression von 1°. Dabei trat eine wesentlich stärkere Dunkelfärbung auf

*) Reinausbeute nur 8,4% neben einem Substanzgemisch in der 5- bis 6fachen Menge vom Fp. ~260–282°, das in Butanol leichter löslich war, sich aber nicht auftrennen ließ.

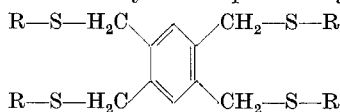
***) Besser geeignet ist ein Gemisch aus Chloroform und Chlorbenzol.

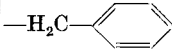
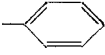
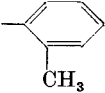
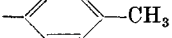
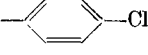
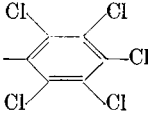
+) Durch Eintauchen des Röhrchens in auf 304–305° vorerhitztes Hochvakuumöl (in normalem Schmelzpunktsapparat) und langsames Weitererhitzen. Im Block bzw. bei langsamem Hochheizen im Schmelzpunktsapparat wurde die Substanz bei 260–280° dunkel, ohne sich bei höherer Temperatur nochmals zu verändern.

8) H. A. STEVENSON, D. GREENWOOD, D. J. HIGGONS u. J. E. CRANHAM, E. P. 780 520 (1955), Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham, England; Chem. Zbl. 4004 (1960).

9) M. SCHULER, Schwz. P. 338 187 (1955), Sandoz Ltd., Basel, Schweiz; Chem. Zbl. 10 733 (1960).

Tabelle 3
1,2,4,5-Tetrakis-arylmercaptomethyl-benzole



Verb. Nr.	R	Schmelzpunkt °C	Rohausbeute %	Summenformel (Molgewicht)	Analyse	
					ber. %	gef. %
22		98 (Aceton)	69	C ₃₈ H ₃₈ S ₄ (623,0)	C 73,26	73,18
		97 (Äthanol)			C ₃₈ H ₃₈ S ₄ (623,0)	H 6,15
23		109,5 (Aceton)	92	C ₃₄ H ₃₀ S ₄ (566,9)	C 72,04	72,23
					H 5,33	5,37
24		111–112 (Aceton)	100	C ₃₈ H ₃₈ S ₄ (623,0)	C 73,26	72,98
					H 6,15	6,26
25		126 (Butanol)	91	C ₃₈ H ₃₈ S ₄ (623,0)	C 73,26	72,93
26		140 (Chloroform)	91	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₄ S ₄ (704,7)	C 57,95	57,83
					H 3,72	3,75
27		Sbst. I: 261 (Toluol-Chlorbenzol)	64	C ₃₄ H ₁₀ Cl ₂₀ S ₄ (1255,9)	C 32,52	32,74
		Sbst. II: 261 (Toluol-Chlorbenzol)			C ₃₄ H ₁₀ Cl ₂₀ S ₄ (1255,9)	H 0,80
					S 10,21	10,56
					H 0,80	0,83
					S 10,21	10,40

als bei der Schmelzpunktsbestimmung beider Komponenten für sich allein und wurden Zersetzungserscheinungen beobachtet.

Die Unterschiede, die zwar gering, aber doch wahrnehmbar sind, deuten auf das Vorliegen einer räumlichen Isomerie hin.

Wie das Modell aus BRIEGLEB-Kalotten zeigt, sind die Pentachlorphenylmercaptomethyl-Reste in ihrer freien Drehbarkeit behindert. In Abb. 1 ist das Kalottenmodell eines halben Moleküls des analog aufgebauten 1,2,4,5-Tetrakis-[2,3,5,6-tetrachlorphenylmercaptomethyl]-benzols wiedergegeben, das sich von der in Frage stehenden Verbindung nur dadurch unterscheidet, daß die Phenylreste in 4-Stellung an Stelle eines Chloratoms ein Wasserstoffatom tragen. Die räumlichen Verhältnisse werden dadurch nicht beeinflußt.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Tetrachlormercaptophenyl-Gruppen gegeneinander gewinkelt sind und nur in einem bestimmten Bereich frei gedreht werden können. Die Chloratome 1 und 2 stoßen aneinander und sind nicht mehr ohne Gewalt aneinander vorbeizuführen. Diese Verhältnisse bedingen beim gesamten Molekül mit vier Tetra- bzw. Pentachlormercaptophenyl-Resten die in Abb. 2 schematisch dargestellte räumliche Isomerie. Die dick gezeichneten Gruppen liegen oberhalb, die schwach ausgezogenen unterhalb der Ebene des mittleren Benzolrings.

In den beiden isolierten Substanzen dürfte jeweils eine dieser beiden Formen stärker angereichert sein.

Am Kalottenmodell ist auch ersichtlich, daß beim 1,2,4,5-Tetrakis-[2,4,6-trichlor-phenoxy-methyl]-benzol (Verb. 17) analoge Verhältnisse herrschen. Hier wurde aber nur eine Substanz erhalten.

Beschreibung der Versuche

1,2,4,5-Tetrakis-alkoxymethyl-benzole (Tab. 1, Verbindungen 1—8)

Die Lösung von 4,6 g Natrium in 100—200 ml des betreffenden wasserfreien Alkohols wurde mit der Lösung von 13,6 g (0,05 Mol) Tetrachlordurol²⁾ in ~200 ml des Alkohols versetzt. Dann wurde noch 1 bis 1½ Stunde unter Rückfluß gekocht,

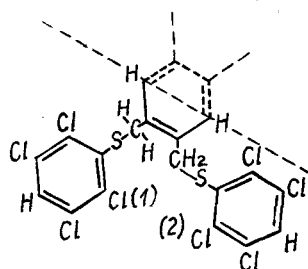
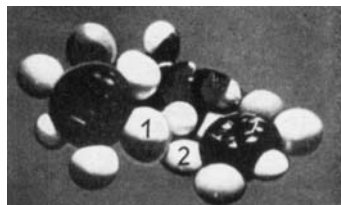


Abb. 1. Molekülhälfte des 1,2,4,5-Tetrakis-[2,3,5,6-tetra-chlor-phenyl-mercaptomethyl]-benzols (BRIGLEB-Kalottenmodell und entsprechender Ausschnitt aus der Strukturformel)

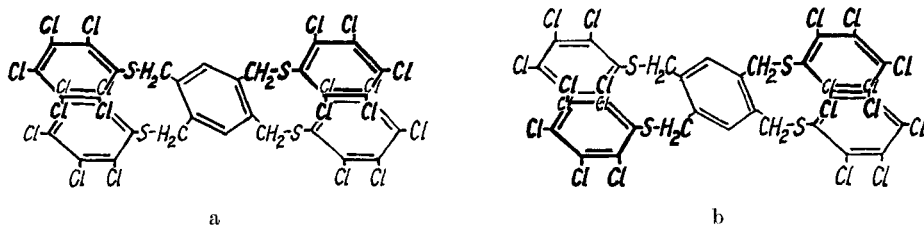


Abb. 2. Isomeriemöglichkeiten beim 1,2,4,5-Tetrakis-[pentachlorphenyl-mercaptomethyl]-benzol (Verbindung 27)

vom ausgefallenen Natriumchlorid abgesaugt, das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, gewaschen, über Calciumchlorid oder Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Farblose Flüssigkeiten bzw. kristallisierte Substanzen mit schwachem oder stärkerem Geruch, fast alle ohne Geschmack; keine anästhesierende Wirkung feststellbar; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1, 2, 4, 5-Tetrakis- $[\beta, \gamma]$ -dibrom-propoxymethyl]-benzol (Verb. 9)

Durch Zugabe einer Lösung von 9 g Kaliumhydroxid in 60 ml Allylalkohol zu einer heißen Lösung von 10,2 g (0,0375 Mol) Tetrachlordurol in 100 ml Allylalkohol, kurzes Kochen und Aufarbeiten, wie vorstehend beschrieben: 8,45 g (62,8%) rohes 1, 2, 4, 5-Tetrakis-alloxymethyl-benzol, $Kp_{0,23}$ 165–176°; n_D^{20} 1,5272 bis 1,5212. Trotz noch zweimaliger Destillation lagen die C- und H-Werte stets zu tief.

Von den reinsten Fraktionen des Tetra-allyl-äthers (3,85 g, $Kp_{0,19}$ 163–164°; n_D^{20} 1,5236 bis 1,5211) wurden 2,8 g in 30 ml eines Gemisches aus Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform gelöst und unter Eiskühlung und laufendem Schütteln portionsweise mit der Lösung von 5 g Brom in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Durch Anlegen von Vakuum bei Raumtemperatur wurden das nicht umgesetzte Brom und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand erstarrte in Trockeneis. Er wurde mit kaltem Methanol gut gewaschen: 4,3 g (55,3%) hellbeigefarbene, klebrige, wohlriechende Masse; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus jeweils etwa 100 ml Äthanol: 0,6 g (7,7%) reines 1, 2, 4, 5-Tetrakis- $[\beta, \gamma]$ -dibrom-propoxymethyl]-benzol. Feine weiße, fast geruchlose Nadeln, Fp. 95°, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Dioxan und Pyridin; in der Wärme leicht löslich in Aceton, Äthanol, Dimethylformamid, Nitromethan und Benzin; schwer löslich in Äther.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-benzoxymethyl-benzol (Tab. 2, Verb. 10)

10,2 g (0,0375 Mol) Tetrachlordurol wurden in 45 ml Benzylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxid in 60 ml Benzylalkohol zusammen 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht war der Kolbeninhalt gallertig erstarrt. Er wurde mit kaltem Methanol verrührt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet: 26,4 g gelbes Produkt. Zur Abtrennung vom mit ausgeschiedenen Kaliumchlorid wurde in der Siedehitze mit insgesamt 200 ml Äthanol extrahiert. Der Benzyläther (~ 15 g = 71,6% d. Th.) löste sich fast farblos, während außer dem KCl (10,4 g = 93% d. Th.) ein sich zusammenballendes, gelbes Harz (1 g) zurückblieb, das in Chloroform löslich war. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierten 10 g (47,7%) 1, 2, 4, 5-Tetrakis-benzoxymethyl-benzol aus, Fp. 95,5–96,5°. Nochmaliges Umkristallisieren aus viel Äthanol ergab lange Nadeln, Fp. 97°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Pyridin, Dimethylformamid, Dioxan und Chlorbenzol; löslich in der Wärme in Äthanol, Cyclohexan, Propanol, Butanol, Aceton, Benzin ($Kp.$ 100–120°), Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig; schwer löslich in Äther und Methanol.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-phenoxy-methyl-benzole (Tab. 2, Verb. 11–19)

0,1 Mol des betreffenden Phenols wurden in wenig Äthanol gelöst und durch Umsetzen mit einer Lösung von 6,5–7,5 g Kaliumhydroxid in Äthanol in das Kaliumsalz übergeführt. Zu dieser Lösung wurde die noch heiße Lösung von 6,8 g (0,025 Mol) Tetrachlordurol in Äthanol gegeben (Gesamtmenge an Äthanol: ~ 200 bis 350 ml). Es wurde $\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden rückfließend gekocht, abgesaugt, der Äther durch Auskochen des Rückstandes mit Chloroform vom KCl getrennt und umkristallisiert: Farblose Kristalle.

Verb. 10 bis 14: Leicht löslich in Chloroform und Dimethylformamid, in der Wärme löslich in Äthanol, Cyclohexan, Propanol, Butanol, Benzin (Kp. 100–120°), Eisessig und Pyridin, relativ schwer löslich in Äther und Methanol.

Verb. 15 bis 18: Allgemein schwerer löslich als Verb. 10 bis 14, am leichtesten noch in Dimethylformamid, Pyridin, Chloroform, Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Verb. 19: Beigefarbene Nadeln; nur in der Wärme leicht löslich in Dimethylformamid, etwas schwerer in Nitrobenzol, schwer in Pyridin, Toluol, Xylol und den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1, 2, 4, 5-Tetrakis-[2-nitro-phoxymethyl]-benzol (Verb. 20)

Die Lösungen von 8,8 g Kalium-o-nitrophenolat (0,05 Mol) in 50 ml Dimethylformamid und 3,4 g (0,0125 Mol) Tetrachlordurol in 40 ml Dimethylformamid wurden vereinigt. Dann wurde 3½ Stunden auf 90° erwärmt, der Niederschlag (9,9 g) abgesaugt und aus 180 ml Dimethylformamid umkristallisiert, wobei 3,7 g (100% d. Th.) KCl ungelöst blieben und 5,4 g (63,3%) Reaktionsprodukt ausfielen, Fp. 283–285°, nach weiterer Umkristallisation aus DMF: 284–285°.

Weiß, fasrige Substanz, ohne Geruch und Geschmack, in der Wärme relativ leicht löslich in Formamid, Dimethylformamid, Pyridin und Nitromethan. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln meist nicht merklich löslich.

1, 2, 4-Tris-[2-nitro-phoxymethyl]-5-chlormethyl-benzol (Verb. 21)

Zur Lösung von 2,2 g Kaliumhydroxid in 50 ml Äthanol wurden 5,2 g (0,0375 Mol) o-Nitrophenol, nochmals 50 ml Äthanol und 3,4 g (0,0125 Mol) Tetrachlordurol gegeben. Es wurde unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei eine völlig klare Lösung entstand. Nach etwa ½ Stunde begann die Abscheidung von 8,4 g blaßgelben Kristallen, die nach 3stündiger Weiterreaktion beendet war. Sie wurden abgesaugt und mit 400 ml Äthanol gewaschen.

Beim Auskochen der Kristalle mit 130 ml Dioxan blieben 2,2 g KCl ungelöst. Die Dioxanlösung ergab durch fraktioniertes Auskristallisierenlassen 4,3 g Rohprodukt vom Fp. 195–205°. Aus dem äthanolischen Filtrat wurden durch Abdestillieren des Äthanol noch 2,4 g Substanz vom Fp. 198–207° erhalten. Gesamtausbeute an Rohprodukt demnach 6,7 g (92% d. Th.). Reinausbeute: ~20–40% d. Th., Fp. 210–211° (Dioxan).

$C_{28}H_{22}ClN_2O_9$ (579,7) ber.: C 57,99; H 3,82; Cl 6,11; N 7,25;
gef.: C 57,84; H 3,98; Cl 5,79; N 7,32.

Fast weiß kristalline Substanz, ohne Geruch und Geschmack, leicht löslich in Dimethylformamid, in der Wärme löslich in Nitrobenzol, Pyridin, Dioxan, Chlorbenzol, Toluol und Xylol, nur wenig löslich in Benzol, Äther und Äthanol.

Nach der Arbeitsweise von Verb. 20, aber mit nur 6,6 g Kalium-o-nitrophenolat wurden erhalten:

1,4 g (17% d. Th.) Verb. 20, Fp. 282–285°, und
2,1 g (29% d. Th.) Verb. 21, Fp. 207–209°.

1,2,4,5-Tetrakis-arylmercaptomethyl-benzole (Tab. 3, Verb. 22–26)

Analog den Verbindungen 11–19 mit jeweils 0,1 Mol Thiobenzylalkohol bzw. Thio-phenol an Stelle des Phenols.

Schwach gelbliche bis weiße Kristallpulver von z. T. unangenehmem Geruch.

Verb. 22 bis 25: Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dimethylformamid, Dioxan, Benzol und Pyridin, in der Wärme leicht löslich in Propanol, Butanol, Aceton, Benzin, Eisessig und Cyclohexan, schwer löslich in Äther, Methanol und Äthanol.

Verb. 26: Leicht löslich in Chloroform, Dimethylformamid, Dioxan, Benzol, Pyridin und Chlorbenzol, schwer in Propanol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Aceton, Eisessig, Butanol und Benzin, kaum löslich in Äther, Methanol und Äthanol.

1,2,4,5-Tetrakis-[pentachlorphenyl-mercaptomethyl]-benzol (Verb. 27)

Aus 2,72 g (0,01 Mol) Tetrachlordurol, 11,3 g (0,04 Mol) Pentachlorthiophenol, 3 g Kaliumhydroxid und 210 ml Alkohol wie bei den 1,2,4,5-Tetrakis-phoxymethyl-benzolen beschrieben. Es fand augenblicklich unter ziemlich starker Erwärmung Reaktion statt, wobei sich das ausgeschiedene Produkt zu einem großen Klumpen zusammenballte. Es wurde noch etwa 100 Minuten rückfließend gekocht und abgesaugt; 12,75 g (R). Aus dem Filtrat schieden sich beim Ansäuern 2,7 g nichtumgesetztes Pentachlorthiophenol aus.

Der Rückstand R wurde mit einem Gemisch aus Toluol und Benzol in der Wärme extrahiert. Es ging nur ein Teil in Lösung (A). Der Rest (B), 3,35 g, lieferte nach dem Herauslösen des Kaliumchlorids mit Wasser 1,2 g eines schwach gelb gefärbten Produktes (II); Fp. 255–260°. Aus der Lösung A kristallisierten beim Abkühlen anfangs 0,95 g (I); Fp. 255 bis 261°, und nach dem Abdampfen eines Teiles des Lösungsmittels im Vakuum weitere 5,85 g (III); Fp. 204–208° (Rest bis 217°), aus. Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt umkristallisiert.

Substanz I ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50 bzw. 35 ml Toluol-Chlorbenzol (4:1) 0,45 g weiße, kristalline Substanz, Fp. 261°.

Substanz II wurde aus 40 ml Xylol, dann 40 ml Toluol-Chlorbenzol (4:1) und nochmals 45 ml Toluol-Chlorbenzol (2,5:1) umkristallisiert und lieferte 0,4 g schwach gelblich gefärbte, kristalline Substanz, Fp. 261°.

Beide Substanzen sind relativ leicht löslich in Chlorbenzol und Nitrobenzol, schwerer in Xylol, Pyridin und Toluol, schwer in Benzol und Chloroform.

Substanz III erwies sich als ein schwierig trennbares Gemisch.

Heißfiltration

Zur Reinigung der dargestellten Äther und Thioäther, die aus heißen Lösungen mitunter bereits bei geringer Abkühlung auskristallisieren, wurde folgende einfache Filtrationsmethode mit Erfolg angewandt:

Ein Rundkolben, in dem sich einige ml des betreffenden Lösungsmittels befanden, wurde mit einer in einem Stopfen sitzenden kleinen Fritte fest verschlossen und erwärmt, bis die Dämpfe aus dem Frittenboden austraten. Nach kurzem Umschwenken des Kolbens wurde die heiße Lösung in die Fritte gegossen.

Durch den beim Abkühlen im Kolben entstehenden Unterdruck lassen sich so in kurzer Zeit bedeutende Mengen durchsetzen, ohne daß der gelöste Stoff dabei auskristallisiert oder die Konzentration der Lösung, wie dies beim Absaugen der Fall sein kann, nennenswert verändert wird.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1963.