

Eine einfache Synthese mehrfach substituierter Äthane.

III. Mitteilung: Über den vermutlichen Reaktionsmechanismus.

Von

E. Ziegler, W. Kaufmann¹ und N. Kreisel.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 24. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In den vorhergehenden Mitteilungen^{2, 3} wurde über die Synthese des α, β -Dichlorvinyl-phenyläthers (I) berichtet und gezeigt, daß dieser Stoff mit Phenol unter Entbindung von HCl zum 1,1,2,2-Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (XVI) reagiert. Ferner konnte hier auf die Rolle des α, α, β -Trichloräthyl-phenyläthers (II) als Zwischenprodukt hingewiesen werden.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus wurde angenommen, daß das Phenol primär mit den sehr reaktionsfähigen Cl-Atomen des Äthers II zum Phenolaryl-äther XV reagiert, welcher letzterer schließlich eine nach Art der Retropinakolin-Umlagerung erfolgende Stabilisierung zu XVI erfährt. Wie die folgenden Beispiele nun zeigen, kann während der Umlagerung der in I bzw. II enthaltene Phenolkern durch einen substituierten Phenolkern verdrängt werden.

Bringt man z. B. den α, α, β -Trichloräthyl-phenyläther (II) mit o-Kresol zur Reaktion, so resultiert als Endprodukt dieser Synthese ein mit vier o-Kresylresten substituiertes Äthanderivat (III) vom Schmp. 276 bis 278°. Die Struktur von III ergibt sich aus dem oxydativen Abbau seines Tetramethyläthers IV zu V. Einen weiteren Beweis für die vollkommen symmetrische Struktur von III liefert seine Synthese aus α, β -Dichlor-

¹ In der II. Mitteilung der Reihe³ soll es heißen: *W. Kaufmann* statt *H. K.*

² *E. Ziegler* und *W. Klementschtz*, Mh. Chem. **81**, 1113 (1950).

³ *E. Ziegler, W. Kaufmann, W. Klementschtz* und *N. Kreisel*, Mh. Chem. **83**, 1 (1952); im experimentellen Teil, S. 4, unten, soll es heißen: 2 g α, α, β -Trichloräthyl-phenyläther wurden mit . . . , statt: 2 g α, β -Dichlorvinyl-phenyläther wurden mit

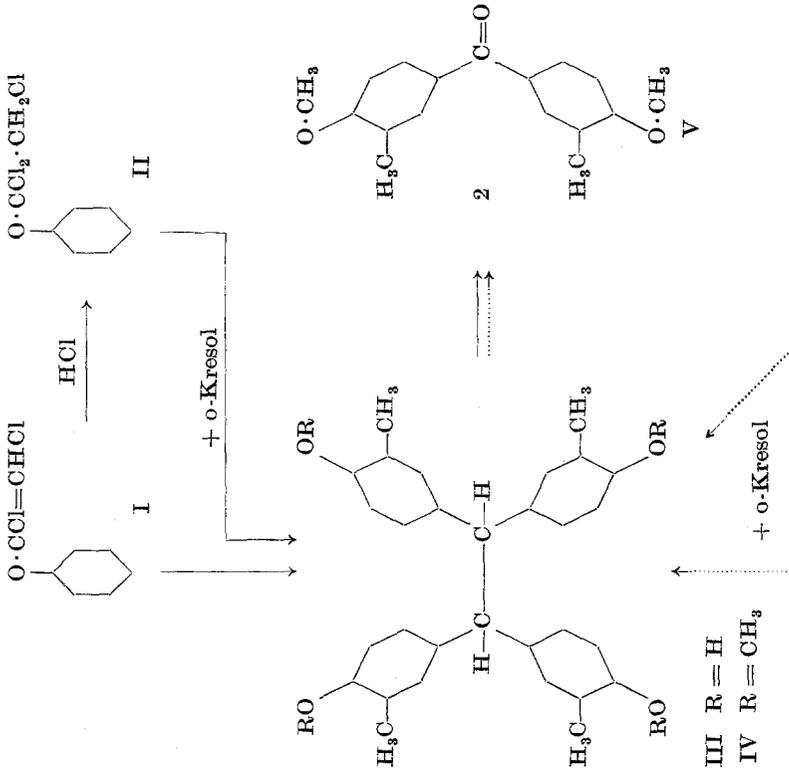
vinyl-o-kresyläther (VI) bzw. α, α, β -Trichloräthyl-o-kresyläther (VII) mit o-Kresol. Zwecks Einsetzen der Reaktion ist im ersten Falle die Anwesenheit von AlCl_3 (HCl-Spender) notwendig, während im zweiten Falle die Zugabe eines Katalysators unterbleiben kann. Die Oxydation der Endprodukte führt ebenfalls zum 3,3'-Dimethyl-4,4'-dimethoxybenzophenon (V).

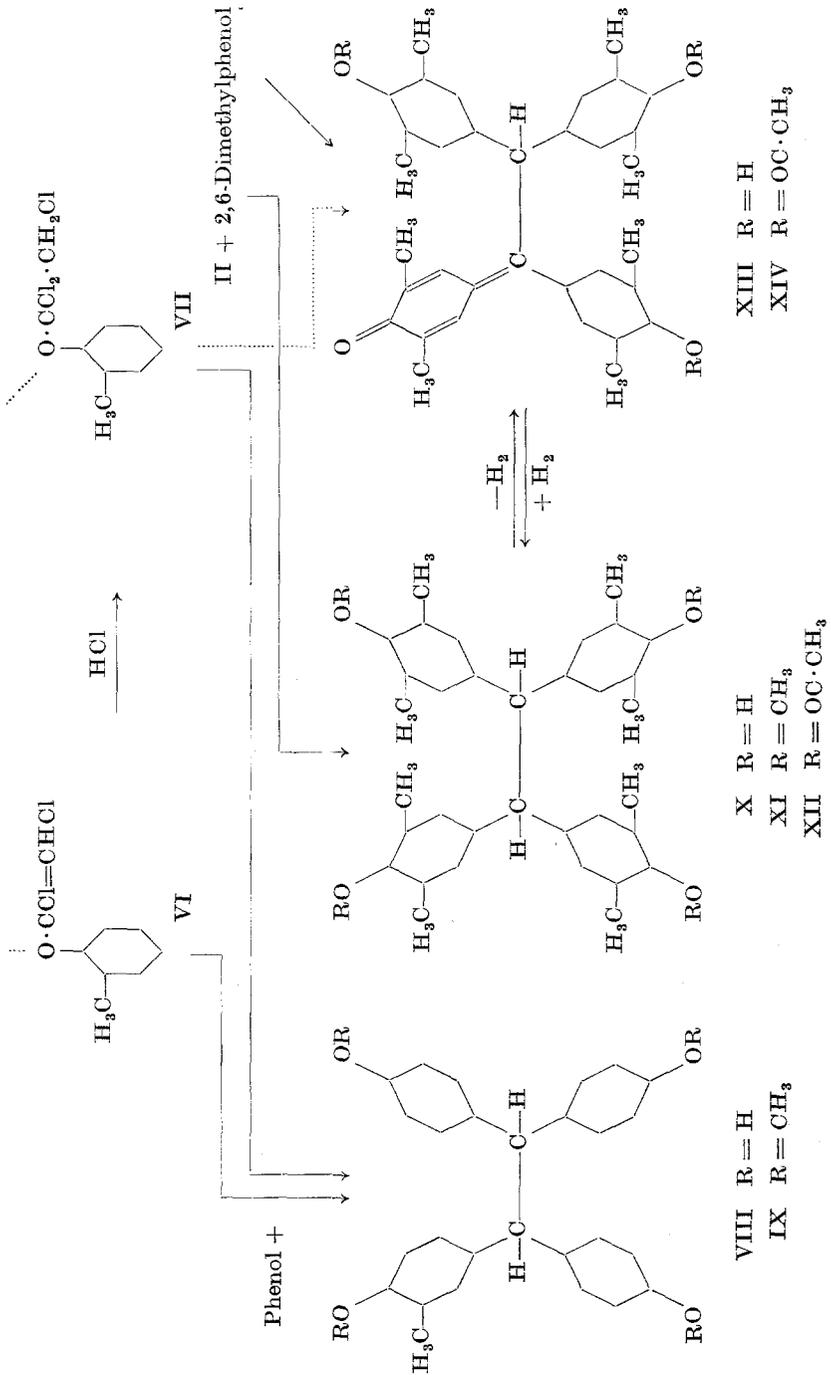
Ein anderes Resultat bringt die Umsetzung von VI (mit AlCl_3) bzw. VII (ohne AlCl_3) mit Phenol. In diesem Falle entsteht das Produkt VIII vom Schmp. 254° , das neben drei Oxyphenyl- einen o-Kresylkern enthält. VIII liefert mit Pyridin ein Tripyridiniumsalz, während das bei 300° schmelzende, symmetrisch gebaute Tetra-(p-oxyphenyl)-äthan (XVI) unter analogen Bedingungen ein Tetrapyridiniumsalz bildet. Eine weitere Charakterisierung der Verbindung VIII gelingt durch die Darstellung des Tetramethyläthers IX.

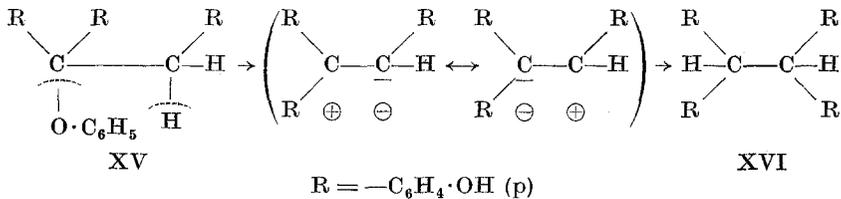
2,6-Dimethylphenol setzt sich mit II lediglich in Anwesenheit von AlCl_3 zu einem Gemisch von X (farblos) und XIII (zinnoberrot) um. Hier wirkt anscheinend das beigefügte AlCl_3 dehydrierend, denn die jeweilige Ausbeute an XIII hängt von der Menge des angewandten Katalysators ab. XIII kann aber auch aus X in alkoholischer Lösung mittels FeCl_3 erhalten werden, während die Rückverwandlung von XIII in X in Eisessig mit Zink gelingt. Ferner entsteht XIII aus VII mit 2,6-Dimethylphenol und AlCl_3 , ebenfalls unter Verdrängung des ursprünglich vorhanden gewesenem o-Kresylkernes. Es wäre noch zu erwähnen, daß auch bei der Darstellung der Dichlorvinyl-phenyläther und ebenfalls bei der Umsetzung dieser mit verschiedenen Phenolen immer tiefrot gefärbte amorphe Produkte entstehen, die ihrer Struktur nach als analog gebaute Dehydrierungsprodukte aufzufassen sein dürften. Mit Dimethylsulfat gibt X den Tetramethyläther XI, mit Essigsäureanhydrid das Tetraacetat XII, während die chinoid gebaute Verbindung einerseits den Tetramethyläther XI, andererseits ein Gemisch von Tri-XIV (gelb) und Tetraacetat XII liefert.

3,5-Dimethylphenol reagiert mit I und II ebenfalls nur im Beisein von AlCl_3 . Das bei dieser Reaktion entstehende Produkt schmilzt bei 215° und enthält Chlor (rund 14,30%); seine Struktur ist noch nicht geklärt.

Die gebrachten Beispiele zeigen, daß bei der Synthese mehrfach substituierter Äthane aus α, α, β -Trichloräthyl-phenyläthern (II und VII) und Phenolen mitunter der ursprünglich vorhanden gewesene Phenolkern eliminiert werden kann. Nach dieser Beobachtung muß also während der Reaktion eine Loslösung des ätherartig gebundenen Phenolkernes und eine Umladung der C_1 und C_2 -Atome erfolgen. (Formeln s. S. 1278.)







Die Auswahl der Neueinlagerung hängt nun anscheinend von der Acidität des jeweiligen Phenols ab, wie die untersuchten Beispiele „Phenol, o-Kresol und 2,6-Dimethylphenol“ zeigen.

Experimenteller Teil.

1. α, β -Dichlorvinyl-o-kresyläther (VI).

37 g o-Kresol werden mit 7,7 g Natrium nach dem Verfahren von J. W. Brill⁴ umgesetzt und anschließend mit 100 ccm Trichloräthylen 2 Stdn. im Autoklaven auf 145 bis 150° erhitzt. Nach der üblichen Verarbeitung^{1, 2} des Rohproduktes kann eine bei 105 bis 106°/11 siedende, etwas zersetzliche Flüssigkeit gewonnen werden.

C₉H₈OCl₂ (203,1). Ber. Cl 34,92. Gef. Cl 33,72.

2. α, α, β -Trichloräthyl-o-kresyläther (VII).

In 13 g I wird unter Belichtung 12 Stdn. HCl-Gas eingeleitet. Das sehr zersetzliche Anlagerungsprodukt kann durch Destillation weitgehend angereichert werden. Sdp.₁₃ = 134 bis 136°. Ausbeute 11 g.

C₉H₉OCl₃ (239,5). Ber. Cl 44,41. Gef. Cl 40,48.

3. 1,1,2,2-Tetra-(3-methyl-4-oxy-phenyl)-äthan (III).

2 g α, α, β -Trichloräthyl-phenyläther (II) werden mit 3,8 g o-Kresol bei 50° durch 3 Stdn. zur Reaktion gebracht. Der dunkelrote harzige Anteil kann von der farblosen kristallinen Masse durch Anteigen mit Aceton entfernt werden. Aus verd. Alkohol bzw. wäßr. Propanol fallen zu langen Büscheln verwachsene Nadeln an. Tauschmp. = 276 bis 278°. Ausbeute 3 g.

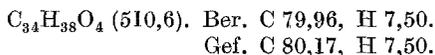
C₃₀H₃₀O₄ (454,5). Ber. C 79,26, H 6,65.
Gef. C 79,25, H 6,50.

α, β -Dichlorvinyl-phenyläther (I), α, β -Dichlorvinyl-o-kresyläther (VI) (jeweils mit AlCl₃) bzw. α, α, β -Trichloräthyl-o-kresyläther (VII) (ohne AlCl₃) geben mit o-Kresol das gleiche tetrasubstituierte Äthanderivat III.

4. 1,1,2,2-Tetra-(3-methyl-4-methoxy-phenyl)-äthan (IV).

3 g III werden in 100 ccm C₂H₅OH gelöst und in der Siedehitze mit je 2mal 12,5 g Dimethylsulfat und 7 g NaOH behandelt. Um eine vollständige Methylierung zu erreichen, muß nach Abklingen der Reaktion dieser Vorgang nochmals wiederholt werden. Aus wäßr. Methanol oder Äthanol bzw. verd. Essigsäure fallen Nadeln vom Schmp. 159° an.

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2066 (1904).



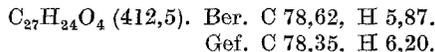
5. *3,3'-Dimethyl-4,4'-dimethoxy-benzophenon (V)*⁵.

In eine heiße Lösung von 1,4 g CrO_3 in 15 ccm Eisessig trägt man 1 g IV in Portionen ein. Nach 1stünd. mäßigem Erhitzen fügt man 40 ccm H_2O zu. Durch Verreiben des Rohproduktes mit Aceton und anschließendem Kristallisieren aus verd. Alkohol erhält man V in Plättchen vom Schmp. 113° .

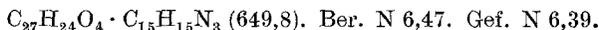


6. *1,1,2-Tri-(4-oxy-phenyl)-2-(3-methyl-4-oxyphenyl)-äthan (VIII)*.

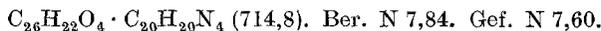
Ein Gemisch von 2,6 g VI, 3 g Phenol und etwas AlCl_3 wird $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 40° erwärmt. Nach Entfernung der roten Beimengung durch kaltes Aceton verbleibt ein farbloses Kristallisat, das in Petroläther, Benzol und Cyclohexan unlöslich ist. Aus wäßr. Aceton bzw. Methanol fallen Plättchen vom Schmp. 254° an. Die Ausbeute beträgt 1,2 g.



Aus VII und Phenol entsteht das analoge Produkt. Die Kristallisation aus wäßr. Pyridin gibt ein bei 145° schmelzendes *Tripyridiniumsalz*.



1,1,2,2-Tetra-(4-oxy-phenyl)-äthan liefert unter gleichen Bedingungen ein *Tetrapyridiniumsalz* vom Schmp. 190° .



1,1,2,2-Tetra-(3-methyl-4-oxy-phenyl)-äthan (III) und 1,1,2,2-Tetra-(3,5-dimethyl-4-oxy-phenyl)-äthan (X) geben dagegen keine Pyridin-Addukte.

7. *1,1,2-Tri-(4-methoxy-phenyl)-2-(3-methyl-4-methoxy-phenyl)-äthan (IX)*.

Nach der für diese Körperklasse üblichen Methylierungsmethode wird aus VIII die Verbindung IX aus verd. Alkohol bzw. Essigsäure erhalten. Schmp. = 137° .



8. *1,1,2,2-Tetra-(3,5-dimethyl-4-oxy-phenyl)-äthan (X)*.

4 g II, 8,8 g 2,6-Dimethylphenol und eine Spatelspitze AlCl_3 werden vermenget und 4 Stdn. auf 50 bis 60° erwärmt. Die anfallende rote Masse wird durch Anreiben mit wenig Aceton von anhaftenden öligen Bestandteilen befreit. Das aus einem Gemenge einer farblosen (A) und einer roten (B) Substanz bestehende Rohprodukt (66%) kann durch mehrmaliges Aufkochen mit Eisessig in seine Komponenten zerlegt werden. Die in Eisessig kaum lösliche, farblose Verbindung wird aus Aceton- H_2O in quadratischen Plättchen, aus Dioxan- H_2O in langen Spießen und aus Pyridin- H_2O in Nadeln erhalten. Tauschmp. = 338° . Die Ausbeute (A) beträgt 95%, bezogen auf das einheitliche Rohprodukt.

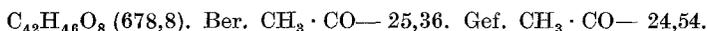
⁵ M. H. Hubacher, J. Amer. chem. Soc. 61, 2664 (1939).

9. *1,1,2,2-Tetra-(3,5-dimethyl-4-methoxy-phenyl)-äthan (XI).*

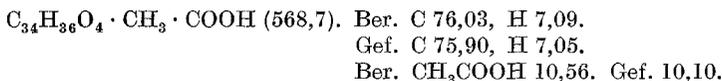
Nach der üblichen kräftigen Methylierung entsteht aus X eine in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol und Cyclohexan leicht lösliche Verbindung. Aus verd. Essigsäure bzw. 95%igem Alkohol werden farblose Nadeln vom Schmp. 211,5° erhalten.

10. *1,1,2,2-Tetra-(3,5-dimethyl-4-acetoxy-phenyl)-äthan (XII).*

Bei der Acetylierung von X mit Essigsäureanhydrid (1 Std. bei 150°) entsteht eine aus Alkohol in Stäbchen kristallisierende Verbindung mit dem Schmp. 297°.

11. *(4'-Oxy-3',5'-dimethyl-phenyl)-(4'',4'''-dioxy-3'',5'',3''',5'''-tetramethylbenzhydril)-3,5-dimethyl-chinomethan (XIII).*

a) Aus der bei der Darstellung von X anfallenden Eisessiglösung (B) wird durch Zugabe von H₂O XIII in zinnoberroten Nadeln erhalten. Diese sind löslich in Eisessig, Dioxan, Toluol und Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig kristallisiert XIII in dunkelroten, zu Büscheln verwachsenen Nadeln. Tauchschmp. = 307° u. Zers. Die Ausbeute beträgt 5 bis 25%, sie ist abhängig von der Menge des eingesetzten AlCl₃.



Durch Umkristallisieren aus Pyridin wird der von der Essigsäure freie Körper gewonnen. Schmp. = 319°.



b) Das rote Dehydrierungsprodukt XIII kann auch aus VII, 2,6-Dimethylphenol und AlCl₃ erhalten werden.

c) 1 g X und 0,4 g wasserfr. FeCl₃ werden in 150 cem Eisessig gelöst und 2 Stdn. auf 90° erwärmt. Nach dieser Zeit beginnt die Abscheidung von XIII, die nach weiteren 2 Stdn. beendet erscheint. Aus Pyridin werden 0,3 g Substanz vom Schmp. 319° erhalten.

Die Rückverwandlung von XIII in X gelingt quantitativ in Eisessig nach 1/2stünd. Behandlung mit Zn-Staub. Nach Ansäuern und Einengen des Filtrates kann X aus wäßr. Aceton rein erhalten werden. Schmp. = 338°.

12. *Triacetat XIV.*

0,2 g XIII werden in 25 cem Eisessig gelöst, etwas wasserfreies Natriumacetat zugefügt und die Lösung 1 Std. auf 150° erhitzt. Nach Zufügen von H₂O scheidet sich ein Gemisch zweier Verbindungen ab. Ausbeute 0,23 g. Zwecks Trennung des farblosen vom gelben Acetylierungsprodukt wird das

Gemenge in heißem Dioxan gelöst und durch H_2O vorerst der farblose Anteil gefällt, der sich als Tetraacetyl-Produkt XII erweist. Durch weitere Zugabe von H_2O erfolgt die Abscheidung des gelben Triacetates XIV, das aus Dioxan- H_2O in Nadeln vom Schmp. $291,5^\circ$ rein erhalten werden kann.

$C_{40}H_{42}O_7$ (634,7). Ber. $CH_3 \cdot CO$ — 20,34. Gef. $CH_3 \cdot CO$ — 20,75.

Die Methylierung von XIII mit Dimethylsulfat gibt dagegen nur ein bei 211° schmelzendes Produkt, das mit dem Tetramethyläther XI identisch ist. Ausbeute 95%.

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XVI¹: Tetrachlorcyclohexane mit dem Dipolmoment Null.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und P. Geschke².

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 25. Juni 1952. Vorzulegen in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In früheren Mitteilungen dieser Reihe³ ist über die Isolierung mehrerer Tetrachlorcyclohexane (I) aus Chlorierungsprodukten des Cyclohexadiens-(1,4) (II) sowie des Cyclohexans berichtet worden. Die I-Isomeren vom Schmp. 228° (III) und 124 bis 126° (IV) haben wir inzwischen näher untersucht.

Nach Entstehung und reaktivem Verhalten gehört III zur Reihe der 1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexane. Alkalibehandlung von III führt unter Abspaltung von 3 Mol HCl zum Chlorbenzol, Zinkstaubbehandlung unter den geeigneten Bedingungen zu II, das als α -1,2,4,5-Tetrabrom-cyclohexan vom Schmp. 185° identifiziert³ wurde. Der hohe Schmelzpunkt von III deutet darauf hin, daß III symmetrischer gebaut ist als α -1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan der Konfiguration 1 e 2 e 4 p 5 p (Tabelle 1). Dies konnte durch Dipolmomentmessungen bestätigt werden: III besitzt das Dipolmoment Null oder fast Null. Von den stabilen symmetrischen Konfigurationen 1 e 2 e 4 e 5 e und 1 e 2 p 4 e 5 p mit dem Dipolmoment Null scheidet die zuletzt genannte Form aus, da bisher bei der Addition der Halogene Brom und Chlor an II sowie 4,5-



Abb. 1.

¹ Mitt. XV: Z. analyt. Chem. **136**, 115 (1952); Mitt. XVIII: Mh. Chem. **83**, 1285 (1952).

² *Anschrift der Verfasser*: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ Mitt. X: Mh. Chem. **83**, 402 (1952), besonders Vers. 2c; Mitt. XI: Angew. Chem. **64**, 30 (1952); Mitt. XII: Liebigs Ann. Chem. **576**, 94 (1952). Ältere Literatur ebenda.