

1 gr. a été converti en dinitro-2,4-phénylhydrazone. Celle-ci, recristallisée dans l'acétate d'éthyle, se présente sous la forme de longs cristaux feutrés, rouge orangé, p. de f. 200—200,5°.

3,505 mgr. de subst. ont donné 7,500 mgr. CO₂ et 1,670 mgr. H₂O.

3,170 mgr. de subst. ont donné 0,470 cm³ N₂ corr. (20,5°; 736 mm.)

C₁₆H₁₈O₄N₄ Calculé C 58,15 H 5,49 N 16,97%

Trouvé „ 58,36 „ 5,33 „ 16,74%

L'identification a été parfaite par l'essai de mélange avec les dérivés obtenus à partir d'aldéhyde *l*-périllique extrait de l'essence d'*Ocimum crispum* Thunbg. (*Perilla nankinensis* Decne).

RÉSUMÉ.

L'essence de petit-grain bigaradier renferme de l'acétate de linalyle lévogyre, un mélange de linalols faiblement lévogyre, un mélange de terpinéols d'activité voisine de +40°, des esters du géraniol et des esters du nérol.

Ces faits infirment les hypothèses par lesquelles *Charabot* et ses collaborateurs ont tenté s'expliquer la coexistence des alcools terpéniques et de leurs esters dans les plantes en général et dans la feuille de l'oranger bigaradier en particulier.

Le linalol lévogyre en excès sur le linalol dextrogyre nécessaire à sa compensation optique paraît être issu, au moins en partie, de l'hydrolyse subie *post mortem* par l'acétate de linalyle et peut-être aussi par d'autres constituants de la matière végétale.

Le problème de la synthèse asymétrique dans la plante est envisagé.

Laboratoires scientifiques de *L. Givaudan & Cie S.A.*,
Vernier-Genève.

77. Über die Natur der Nebenprodukte im technischen p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan¹⁾

von K. Gätzi und W. Stammbach.

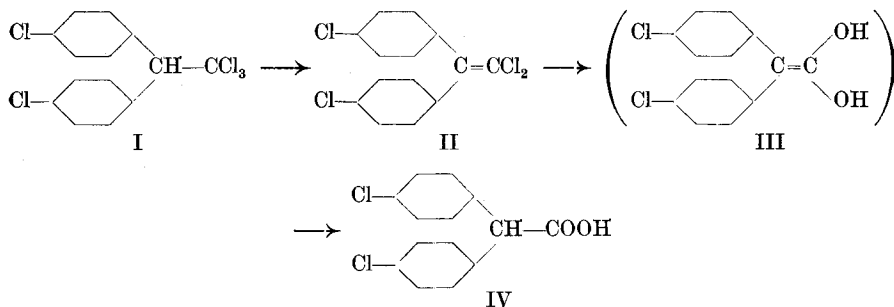
(19. III. 46.)

Technisches p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan wird unter anderem durch Kondensation von rohem Chloral-alkoholat und Chlorbenzol in Schwefelsäure hergestellt und ist als Rohprodukt chemisch keine einheitliche Verbindung. Bei der Reinigung eines solchen Produktes durch Umkrystallisation aus Alkohol verbleiben nach dem Abtrennen des p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthans in den Mutterlaugen beträchtliche Mengen öligere Stoffe, aus denen anfänglich nur

¹⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung, Exper. I, 276 (1945).

schwer, zuletzt überhaupt keine krystallisierten Körper mehr abgeschieden werden können. Da jedoch diese öligen Mutterlaugen noch eine starke insektizide Wirkung besitzen, war es für uns von besonderem Interesse, über die Natur dieser Nebenprodukte Aufschluss zu erhalten und ihre Entstehungsweise kennen zu lernen. Vor einiger Zeit wurde von *Haller* und Mitarbeitern¹⁾ in einer bemerkenswerten Arbeit eine Analyse einiger amerikanischer DDT-Produkte bekanntgegeben. Wir versuchten, auf einem indirekten Weg, durch alkalischen Abbau, einen Einblick in die Natur dieser Kondensationsprodukte zu gewinnen.

Es ist allgemein bekannt, dass sich die Trichlormethyl-Gruppe durch alkalische Verseifung in die Carbonsäure-Gruppe überführen lässt. So entsteht aus *p,p'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (I) durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumalkoholat auf 140—150° in etwa 75—80-proz. Ausbeute *p,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure²⁾. Die erste Stufe dieser Reaktion wurde bereits verschiedentlich untersucht³⁾; sie wird schon bei niedriger Temperatur erreicht und führt unter Salzsäureabspaltung quantitativ zum 1,1-Di-(*p*-chlorphenyl)-2,2-dichlor-äthylen (II).



Dieses wird dann, bei Erhöhung der Reaktionstemperatur, wahrscheinlich über die unbeständige Dioxy-äthylenverbindung (III) und durch Umlagerung weiter zur *p,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure (IV) verseift. Daneben werden noch reichliche Mengen Neutralprodukte gebildet, die neben unverändertem II hauptsächlich *p,p'*-Dichlordiphenyl-methan enthalten. Die Ausbeute an Carbonsäure ist stark und nicht in einfacher Weise von der Reaktionstemperatur abhängig; unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wird beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von 120° die *p,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure in 66% Ausbeute, bei 140° in 78% und bei 160° nur noch in 59% Ausbeute erhalten. Gerade umgekehrt verhält sich jeweils der Anteil der anfallenden Neutralprodukte, d. h. es wird

¹⁾ *H. L. Haller* und Mitarbeiter, *Am. Soc.* **67**, 1591 (1945).

²⁾ *O. Grummit, A. Buck, J. Stearns*, *Am. Soc.* **67**, 156 (1945).

³⁾ Siehe z. B. *S. J. Cristol*, *Am. Soc.* **67**, 1494 (1945).

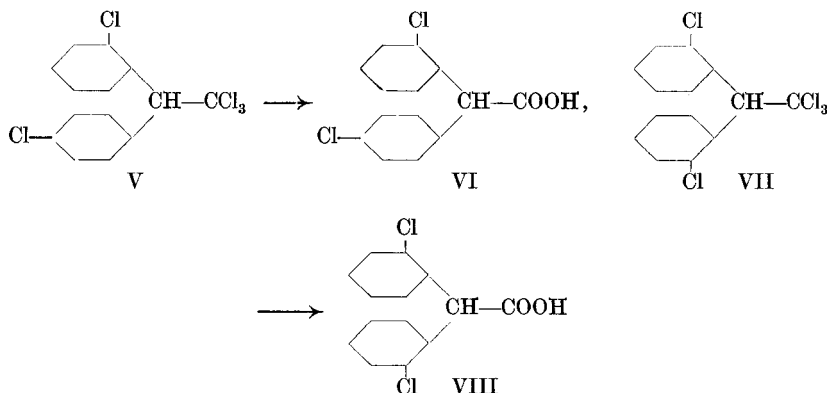
bei höherer Reaktionstemperatur ein Teil der *p,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure gleichzeitig decarboxyliert zu *p,p'*-Dichlordiphenyl-methan. Wir fanden, dass reine *p,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure mit alkoholischer Natronlauge auf 120° erhitzt zu 4,5 % decarboxyliert wird, bei 140° zu 13 %, bei 160° zu 46 %, und bei 180° ist die Kohlendioxydabspaltung mit 95 % beinahe vollständig. Analog lassen sich die isomeren *x,x'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthane in die entsprechenden *x,x'*-Dichlordiphenyl-essigsäuren, andere Trichloräthan-Verbindungen in die zugehörigen substituierten Essigsäuren überführen und als gut krystallisierende Derivate, z. B. als Ester oder als Anilide, trennen und charakterisieren. Natürlich werden nach dieser Methode nur solche Produkte erfasst, die eine Trichlormethyl-Gruppe besitzen.

Die bei der Verseifung eines technischen DDT-Produktes mit Alkali bei 145° entstehenden und von den Neutralprodukten befreiten Carbonsäuren werden vorerst verestert und die Ester fraktioniert destilliert. Eine erste, niedrig siedende, 1—3 % betragende Fraktion wird abgetrennt; die Hauptmenge destilliert zwischen 170 und 180° bei 1 mm Druck und entspricht den Dichlordiphenyl-essigsäure-äthylestern. Daraus können durch Umkrystallisieren etwa 70—80 % reiner *p,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure-äthylester vom Smp. 89—90° abgeschieden werden. Die Mutterlaugen enthalten ein Gemisch von isomeren Estern, die am besten zur weiteren Trennung verseift und in die Anilide übergeführt werden. Je nach den prozentualen Anteilen an Isomeren wird entweder nach wiederholtem Umkrystallisieren ein in Alkohol schwerer lösliches Anilid vom Smp. 202—204° erhalten, das mit dem Anilid der *o,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure (VI) identisch ist. Oder aber es krystallisiert zuerst ein Produkt vom Smp. 181—182° aus, das mit keinem der uns bekannten isomeren Dichlordiphenyl-essigsäure-anilide übereinstimmt, das jedoch als ein einheitlich krystallisierendes Gemisch von *p,p'*- und *o,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid im Verhältnis von 1:1 identifiziert werden konnte. Ein synthetisches Gemisch dieser beiden Anilide krystallisiert ebenfalls einheitlich, schmilzt bei 181—182° und gibt mit dem isolierten Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Aufspaltung dieses Produktes gelang schliesslich durch saure Verseifung; das *p*-substituierte Anilid wird etwas leichter gespalten als die entsprechende *o*-substituierte Verbindung, wodurch eine Anreicherung der letzteren erreicht wird. Dies ermöglicht, aus den Neutralprodukten der sauren Verseifung des Anilidgemisches durch Krystallisation reines *o,p'*-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid abzutrennen, während aus den Mutterlaugen wiederum das ursprüngliche Gemisch vom Smp. 181—182° erhalten wird.

Da das *o,p'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan wesentlich schwerer mit alkoholischem Alkali verseifbar ist als das *p,p'*-Isomere, war zu vermuten, dass das *o,o'*-Isomere nur sehr schwer in die entsprechende

o,o'-substituierte Säure übergeführt werden kann. Tatsächlich lässt sich aus einer wiederholten Alkalibehandlung der Neutralprodukte neben verhältnismässig viel o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure eine kleine Menge o,o'-Dichlordiphenyl-essigsäure (VIII) als Anilid isolieren, das in allen Eigenschaften mit einem synthetischen Vergleichspräparat übereinstimmt.

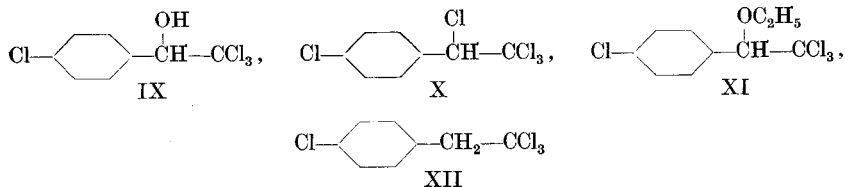
Diese drei teilweise in Form ihrer Derivate identifizierten isomeren Dichlordiphenyl-essigsäuren lassen sich zwanglos auf die drei entsprechenden isomeren Dichlordiphenyl-trichlor-äthane zurückführen. Bei der DDT-Synthese werden somit 3 Isomere gebildet: als Hauptmenge das p,p'-, (I), bedeutend weniger an o,p'-, (V), und in geringen Mengen das o,o'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (VII).



Die niedrig siedende Esterfraktion, ein ziemlich dünnflüssiges Öl, lässt sich am besten nach Überführung in die p-Xenylamide trennen (Xenyl = Diphenyl¹⁾). Durch Krystallisation können 3 einheitliche Verbindungen isoliert werden, die durch synthetische Vergleichsprodukte identifiziert wurden. Etwa 90 % bestehen aus dem p-Xenylamid der p-Chlorphenyl- α -äthoxy-essigsäure, 5—10 % aus dem der p-Chlorphenyl-essigsäure und ca. 0,1 % sind p-Chlorbenzoesäure-p-xenylamid.

Diese Abbauprodukte müssen einer weiteren Gruppe von Nebenprodukten zugeordnet werden, die sich durch Kondensation von einer Molekel Chloral-alkoholat mit nur einer Molekel Chlorbenzol herleiten lassen. In erster Linie kommen dafür die folgenden Verbindungen in Betracht: 1-p-Chlorphenyl-2-trichlor-äthanol (IX); sein Chlorid, 1-p-Chlorphenyl-1,2,2,2-tetrachlor-äthan (X); sein Äthoxyderivat, 1-p-Chlorphenyl-1-äthoxy-2-trichlor-äthan (XI); und 1-p-Chlorphenyl-2-trichlor-äthan (XII) oder deren Teilabbauprodukte.

¹⁾ W. Kimura, M. Nihayashi, B. 68, 2028 (1935).



Die Verbindungen (IX) und (X) sind von *Haller* und Mitarbeitern¹⁾ beschrieben worden und ihre Synthesen bieten keine Schwierigkeiten. (XI) konnte durch Verätherung des Carbinols (IX) mit Äthyljodid und Silberoxyd nach *Purdie*²⁾ dargestellt werden. Allerdings gelingt es nicht, das Produkt, eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit, durch fraktionierte Destillation vollständig rein zu erhalten. Die Verseifung jeder dieser 3 Verbindungen mit Natriumäthylat bei 140° führt zu den gleichen Endprodukten, nämlich zu p-Chlorphenyl- α -äthoxy-essigsäure neben einer Spur p-Chlorbenzoesäure. Die Verbindungen (IX), (X) und (XI) sind daher als Bestandteile der öligen Nebenprodukte im technischen DDT in Betracht zu ziehen. Es liegt nahe, der p-Chlorphenyl-essigsäure das p-Chlorphenyltrichlor-äthan (XII) als Ausgangsmaterial zuzuordnen. Doch gelang es nicht, (XII) durch Kondensation von Trichloräthylalkohol mit Chlorbenzol in Schwefelsäure, analog der Bildungsweise des DDT, herzustellen; deshalb muss die Frage nach der Herkunft der p-Chlorphenyl-essigsäure noch offen bleiben.

Die letzte Abklärung über das Vorkommen dieser Körper in den DDT-Nebenprodukten kann natürlich nur die Isolierung und Identifizierung der nativen Verbindungen bringen, doch hat die beschriebene Methode als schnell durchführbare Orientierung ihre Brauchbarkeit bewiesen.

Experimenteller Teil³⁾.

Aufarbeitung der Verseifungsprodukte aus einem techn. DDT.

354 g technisches DDT wurden mit einer Lösung von 90 g Kaliumhydroxyd in 2000 cm³ Methylalkohol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Methanol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, angesäuert und ausgeäthert. Aus der Ätherlösung hinterblieben 310 g ölgiger Rückstand, der mit einer Natriumäthylatlösung, hergestellt durch Auflösen von 69 g Natrium in 1800 cm³ Alkohol, 12 Stunden in einem Autoklaven auf 140—145° erhitzt wurde. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasser versetzt und die alkalilunlöslichen Neutralprodukte (A) in Äther gesammelt; sie wogen getrocknet 80 g. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 180 g rohe Carbonsäuren erhalten, die unmittelbar mit 1000 cm³ absolutem, mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Alkohol durch 8-stündiges Erhitzen am Rückfluss ver-

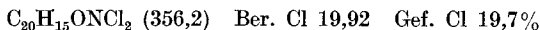
¹) Am. Soc. **67**, 1601 (1945).

²⁾ Siehe z. B. *A. McKenzie*, Soc. **75**, 753 (1898).

³⁾ Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* unter dem Mikroskop bestimmt und sind korrigiert.

estert wurden. Die Aufarbeitung ergab 182 g neutral gewaschene Rohester. Diese Ester wurden nun sorgfältig im Vakuum fraktioniert destilliert. Es konnte eine deutliche niedrigere siedende Fraktion von 5 g (B) abgetrennt werden; sie destillierte zum grössten Teil bei 145—155°/13 mm, während die Hauptmenge bei 200—220°/13 mm übergang und 168 g wog (C).

40 g vom hochsiedenden Ester (C) wurden aus 300 cm³ Alkohol umkrystallisiert; es konnten 32 g reiner p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure-äthylester vom Smp. 89—90° abgetrennt werden, welcher mit dem synthetischen p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure-äthyl-ester keine, mit dem o,p'-Ester eine starke Schmelzpunktserniedrigung gab. Aus den Mutterlaugen (D) krystallisierte kein einheitliches Produkt mehr. Sie wurden daher durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und die durch Ausäthern der angesäuerten Lösung gewonnene Säure direkt über das Chlorid in üblicher Weise in das Anilid übergeführt. Aus Alkohol krystallisierte ein Produkt in Nadeln aus, das bei 181—182° scharf schmolz und auch bei nochmaligem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht veränderte. Der Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen Gemisch von p,p'- und o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid zeigte keine Erniedrigung, mit den Komponenten einzeln gemischt eine Erhöhung.



In einem anderen Versuch wurde aus den Mutterlaugen der Ester (D) zuerst ein Anilid vom Smp. 184—193° erhalten. Nach 2—3-maligem Umkrystallisieren schmolz es rein bei 201—203° und war nach dem Mischschmelzpunkt und in allen anderen Eigenschaften völlig identisch mit dem synthetisch dargestellten o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid. Aus den Mutterlaugen konnte weiter das Gemisch vom Smp. 181—182° isoliert werden.

Aufspaltung des Gemisches vom Smp. 181—182°: 20 g Anilidgemisch wurden mit 400 cm³ 10-proz. alkoholischer Salzsäure 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen krystallisierte ein Produkt aus, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 200—203° schmolz und mit dem o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid identisch war. Aus den Mutterlaugen konnte das als freie Säure vorliegende p,p'-Isomere nicht rein isoliert werden.

Die 80 g alkaliunlöslichen Produkte (A) wurden nochmals bei 140° mit Natriumäthylat behandelt. Es entstanden weitere 10 g Carbonsäuren, die nach der Veresterung durch Fraktionierung in ca. 0,5 g niedrigsiedende Öle und 9 g hochsiedende Ester getrennt werden konnten. Aus den letzteren wurden ebenfalls die Anilide bereitet. Ein sehr kleiner Teil war in Alkohol schwer löslich und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 271—273°. Das in Nadeln krystallisierende Produkt stimmte in Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Löslichkeit mit dem o,o'-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid überein. Aus den ersten Mutterlaugen wurde weiter das o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid vom Smp. 202—204° und aus den weiteren Mutterlaugen schliesslich das Gemisch vom Smp. 181—182° isoliert.

Die niedrigsiedende Esterfraktion von 5 g (B) wurde mit methylalkoholischer Kalilauge verseift, die sauren Anteile in das Chlorid übergeführt und mit p-Aminodiphenyl in absolutem Äther zum p-Xenylamid umgesetzt.

Ein in Äther fast unlöslicher, in Alkohol sehr schwer löslicher Teil schmolz bei 261—263°. Mischschmelzpunkt mit p-Chlorbenzoesäure-p-xenylamid 262—264°.

Die Mutterlaugen ergaben nach Umkrystallisieren aus Alkohol ein Produkt vom Smp. 208—216°, das durch Umlösen nicht weiter gereinigt werden konnte. Mischschmelzpunkt mit p-Chlorphenyl-essigsäure-p-xenylamid 208—219°. 0,5 g dieses Produktes wurden mit 20 cm³ 20-proz. alkoholischer Salzsäure 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Aus den sodalöslichen Anteilen wurde eine Säure isoliert, die aus Wasser umkrystallisiert bei 104—105° schmolz und mit p-Chlorphenyl-essigsäure identisch war. Mischschmelzpunkt 103—105°.

Etwa 90% des ursprünglichen p-Xenylamids waren in Äther gut löslich und schmolzen, nach Umkrystallisieren aus Alkohol, bei 153—155°. Mischschmelzpunkt mit synthetischem p-Chlorphenyl- α -äthoxy-essigsäure-p-xenylamid 152—155°.

$C_{22}H_{20}O_2NCl$ (365,8) Ber. C 72,22 H 5,51 N 3,83 Cl 9,69 OC_2H_5 12,32%
Gef. „ 72,30 „ 5,26 „ 4,18 „ 9,76 „ 12,36%

p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure (IV)
aus p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (I).

354 g (1 Mol) reines p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (Smp. 108,5—109,5°) wurden mit einer Lösung von 74 g Kaliumhydroxyd in 2000 cm³ Methylalkohol 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methanols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus der gewaschenen und eingedampften Ätherlösung krystallisierte das 1,1-Di-(p-chlorphenyl)-2,2-dichlor-äthylen vom Smp. 89—90° aus. Die Äthylenverbindung wurde mit einer Lösung von 69 g Natrium in 1800 cm³ absolutem Alkohol 12 Stunden in einem Stahlautoklaven auf 145° erhitzt. Der vom Alkohol befreite Rückstand wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus den 55 g an alkalionlöslichem Ätherückstand konnte p,p'-Dichlordiphenyl-methan herauskrystallisiert werden, Smp. 54—55°. Mischschmelzpunkt mit authentischem Material ebenso.

Die wässrig-alkalische Lösung wurde angesäuert, die ausgeschiedene p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure in Äther aufgenommen und aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 166—168°, Ausbeute 190—200 g oder 67—71% der Theorie.

$C_{14}H_{10}O_2Cl_2$ (281,1) Ber. Cl 25,24 Gef. Cl 25,2%

Die Verseifung lässt sich auch in einer Stufe durchführen: z. B. wurden 250 g Kaliumhydroxyd in 2000 cm³ Äthylalkohol gelöst, mit 354 g p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan versetzt und in einem Autoklaven langsam auf 140°, dann 12 Stunden auf 145° erhitzt. Die Ausbeuten an p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure waren ungefähr dieselben.

Äthylester: 200 g p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure wurden in 1000 cm³ absolutem Alkohol gelöst, mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Ester siedet unter 13 mm Druck bei 215—216°; aus Alkohol Prismen vom Smp. 89—90°, Ausbeute 206 g.

Anilid: Aus der Säure über das Chlorid mit Anilin. Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen Produkt 213—214°.

In einem weiteren analogen Versuch wurden die isolierten Carbonsäuren direkt in die Äthylester übergeführt: es konnte, im Gegensatz zu den aus technischem DDT erhaltenen Produkten, keine niedrigsiedende Fraktion herausdestilliert werden.

Die nachstehenden 4 Versuche sollen die Abhängigkeit der Ausbeuten an Carbonsäuren von der Reaktionstemperatur zeigen. Ansatz: 106 g (0,3 Mol) p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan mit der entsprechenden Menge (1,5 Mol) Natriumäthylat 15 Stunden erhitzt.

Reaktions-temp.	Neutralprodukte	p,p'-Dichlor-diphenyl-essigsäure
120°	31,5 g	55,5 g = 65,8%
130°	18 g	67,5 g = 80,2%
140°	18 g	66,0 g = 78,4%
150°	24 g	55,5 g = 65,8%
160°	30 g	49,5 g = 58,7%

Zur Bestimmung der Decarboxylierung der p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure bei verschiedenen Temperaturen wurden je 84 g (0,3 Mol) p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure mit 0,6 Mol alkoholischer Natronlauge 15 Stunden erhitzt. Es wurden erhalten bei

Reaktions-temp.	Neutralprodukte g	unveränderte Carbonsäure g	% Decarb- oxylierung
120°	2	80	4,5
130°	4	78	7,2
140°	7	73	13
150°	14	57	32
160°	36	37	46
170°	56	14	83
180°	63	4	95

o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure (VI)
aus o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (V).

Analog wurden 170 g reines o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (V) (Smp. 74—75°) mit 50 g Kaliumhydroxyd in 500 cm³ Alkohol zum 2-p-Chlorphenyl-2-o-chlorphenyl-1,1-dichlor-äthylen, Smp. 80—81°, und durch 20-stündiges Erhitzen mit einer Lösung von 25 g Natrium in 500 cm³ absolutem Alkohol im Autoklaven auf 145° weiter umgewandelt. Es wurden 44 g Neutralprodukte und 58 g o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure vom Smp. 106—107° (aus Benzol) erhalten.

Anilid: Nadeln aus Alkohol, Smp. 202—203°. Mischschmelzpunkt mit dem Anilid aus synthetischer o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure zeigte keine Erniedrigung.

C₂₀H₁₅ONCl₂ (356,2) Ber. Cl 19,92 Gef. Cl 19,8%

Abbau des 1-p-Chlorphenyl-2-trichlor-äthanols (IX).

In gleicher Weise wurden 52 g synthetisches 1-p-Chlorphenyl-2-trichlor-äthanol (IX) (Sdp. 0,5 mm 125—127°) 6 Stunden mit einer Lösung von 20 g Natrium in 400 cm³ absolutem Alkohol auf 100—105° erhitzt. Der alkalilösliche Teil wurde als Ester im Vakuum fraktioniert. Neben einem kleinen Vorlauf destillierten 18 g bei 148—152°/13 mm.

Der Vorlauf wurde verseift, die Säure, die roh bei 240° unter Absublimieren schmolz, ins p-Xenylamid übergeführt. Sehr schwer löslich in Alkohol, Smp. 259—261°. Mischschmelzpunkt mit p-Chlorbenzoesäure-p-xenylamid ebenso.

Die Hauptfraktion wurde ebenfalls als p-Xenylamid identifiziert. Aus Alkohol Prismen, Smp. 152—156°. Mischschmelzpunkt mit p-Chlorphenyl- α -äthoxy-essigsäure-p-xenylamid 151—155°.

p-Chlorphenyl-essigsäure konnte nicht isoliert werden.

Abbau von 1-p-Chlorphenyl-1,2,2,2-tetrachlor-äthan (X).

4,0 g 1-p-Chlorphenyl-1,2,2,2-tetrachlor-äthan (X)¹⁾ wurden mit einer Lösung von 2,0 g Na in 30 cm³ absolutem Alkohol in einem Einschmelzrohr 10 Stunden auf 130° erhitzt. Beim Zusammengeben der Komponenten wurde fast momentan unter Erwärmung Kochsalz ausgeschieden. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet, die Säure durch Kochen mit absolutem Alkohol und 1 Tropfen konz. H₂SO₄ in den Äthylester übergeführt, Sdp. 12 mm 152—155°, 2,1 g. Daraus wurde über die Säure und das Chlorid das p-Xenylamid dargestellt; nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol Smp. 153—157°. Mischschmelzpunkt mit p-Chlorphenyl- α -äthoxy-essigsäure-p-xenylamid 154—157°.

¹⁾ Am. Soc. 67, 1601 (1945).

Abbau von 1-p-Chlorphenyl-1-äthoxy-2-trichlor-äthan (XI).

26 g 1-p-Chlorphenyl-2-trichlor-äthanol (IX) wurden mit 47 g trockenem Silberoxyd und 50 g Äthyljodid versetzt. Die Temperatur stieg bis 50°, hierauf wurde noch 2 Stunden auf 50° erwärmt. Die vom Silberjodid abfiltrierte und mit trockenem Äther nachgewaschene Lösung wurde 2-mal mit einer guten Kolonne im Vakuum destilliert. Sdp._{12 mm} 156—158°.

$C_{10}H_{10}OCl_4$ (288,0)	Ber. Cl 49,25	OC_2H_5 15,64%
	Gef. „ 48,25	„ 13,64%

Das Produkt konnte durch eine dritte fraktionierte Destillation nicht weiter gereinigt werden.

Verseifung: Die Verseifung wurde in der im vorstehenden Beispiel beschriebenen Weise ausgeführt. Die Carbonsäuren wurden als p-Xenylamide isoliert. Eine kleine Menge (ca. 0,1 g) war in Äther sehr schwer löslich und schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 260—263°. Mischschmelzpunkt mit p-Chlorbenzoesäure-p-xenylamid 261—263°. Der in Äther leicht lösliche Hauptanteil hatte nach 3-maligem Umlösen aus Alkohol einen Smp. von 152—156° und gab mit synthetischem p-Chlorphenyl- α -äthoxy-essigsäure-p-xenylamid keine Schmelzpunktniedrigung.

p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure (dargestellt von K. Engel).

96 g rohe 4-Chlormandelsäure wurden in 350 cm³ Chlorbenzol gelöst, unter Rühren bei Siedetemperatur 160 g Zinntetrachlorid zugetropft und 14 Stunden weiter erhitzt. Die mit Eiswasser versetzte Chlorbenzollösung wurde mehrmals mit verdünnter Salzsäure gewaschen, das überschüssige Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand soda-alkalisch gestellt und filtriert. Aus dem angesäuerten Filtrat wurde die p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure durch Ausäthern gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Ausbeute 82 g, Smp. 166—167°.

$C_{14}H_{10}O_2Cl_2$ (281,1)	Ber. Cl 25,24	Gef. Cl 25,21%
-------------------------------	---------------	----------------

Anilid: Aus der p,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure über das Chlorid mit Anilin in absolutem Äther. Nadeln aus Alkohol. Smp. 213—214°.

$C_{20}H_{15}ONCl_2$ (356,2)	Ber. N 3,93	Gef. N 4,03%
------------------------------	-------------	--------------

o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure¹⁾ (dargestellt von K. Engel).

Analog wurde aus der 2-Chlormandelsäure die o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure bereitet. Das Natriumsalz ist in Wasser schwer löslich. Die freie Säure schmolz, aus Benzol umkrystallisiert, bei 105—107°, Ausbeute 50%.

$C_{14}H_{10}O_2Cl_2$ (281,1)	Ber. Cl 25,24%	Gef. Cl 25,31%
-------------------------------	----------------	----------------

Anilid: Nadeln aus Alkohol, Smp. 203—204°. In Alkohol schwerer löslich wie das p,p'-Isomere.

$C_{20}H_{15}ONCl_2$ (356,2)	Ber. N 3,93	Gef. N 4,05%
------------------------------	-------------	--------------

Äthylester: Aus Alkohol Prismen, Smp. 80—81°. Sdp._{0,5 mm} 160—161°.

Gemisch von p,p'- und o,p'-Dichlordiphenyl-essigsäure-anilid.

Je 0,2 g der reinen p,p'- und o,p'-Anilide wurden zusammen aus Alkohol umkrystallisiert, Nadeln vom Smp. 181—182°. Der Schmelzpunkt veränderte sich bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht mehr.

o,o'-Dichlordiphenyl-essigsäure.

Eine Mischung von 57 g o,o'-Dichlorbenzilsäure²⁾, 7 g rotem Phosphor, 2,5 g Jod, 80 cm³ konz. Phosphorsäure und 40 cm³ Wasser wurde 4 Stunden unter Rückfluss er-

¹⁾ S. J. Cristol, H. L. Haller, Am. Soc. **67**, 2222 (1945). Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel an Stelle von Schwefelsäure gibt in guter Ausbeute ein sehr reines Produkt.
²⁾ Am. Soc. **67**, 1601 (1945).

hitzt. Die mit Wasser verdünnte Reaktionslösung wurde mit konz. Natronlauge alkalisch gestellt, klar filtriert und angesäuert. Die Säure krystallisiert aus Benzol in Prismen. Smp. 172—173°, Ausbeute 84%.

$C_{14}H_{10}O_2Cl_2$ (281,1) Ber. C 59,81 H 3,59 Cl 25,24%
Gef. „ 59,94 „ 3,50 „ 24,98%

Anilid: Aus der Säure über das Säurechlorid mit Anilin in absolutem Äther. Sehr schwer löslich in Alkohol, Nadeln, Smp. 273—274°.

$C_{20}H_{15}ONCl_2$ (356,2) Ber. N 3,93 Cl 19,92%
Gef. „ 4,20 „ 19,9%

Äthylester: aus der Säure durch 10-stündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas. Prismen aus Alkohol, Smp. 107—108°, Sdp._{0,5 mm} 160—161°.

$C_{16}H_{14}O_2Cl_2$ (309,2) Ber. C 62,15 H 4,56 Cl 22,95%
Gef. „ 61,98 „ 4,67 „ 22,83%

p-Chlorphenyl- α -äthoxy-essigsäure.

4,8 g p-Chlormandelsäure wurden mit 20 g Äthyljodid und 12,5 g trockenem Silberoxyd 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es wurde mit trockenem Äther verdünnt, filtriert und eingedampft. Der p-Chlorphenyl- α -äthoxy-essigsäure-äthylester siedet bei 156—158°/12 mm, Ausbeute 85%. Daraus wurde durch einstündiges Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge die freie Säure vom Sdp._{0,1 mm} 117—120° erhalten.

p-Xenylamid: In üblicher Weise dargestellt, schmolz es, 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 154—156°. Prismen, gut löslich in Alkohol.

$C_{22}H_{20}O_2NCl$ (365,8) Ber. N 3,83 OC_2H_5 12,32%
Gef. „ 4,04 „ 12,01%

p-Chlorphenyl-essigsäure-p-xenylamid.

Aus p-Chlorphenyl-essigsäure-chlorid mit p-Aminodiphenyl und absolutem Pyridin in absolutem Äther. Aus Alkohol flache Nadeln. Smp. 219—220°. Schwer löslich in Alkohol.

$C_{20}H_{16}ONCl$ (321,8) Ber. N 4,35 Gef. N 4,50%

p-Chlorbenzoesäure-p-xenylamid.

Sehr schwer löslich in Alkohol, Smp. 263—264°.

$C_{18}H_{14}ONCl$ (307,8) Ber. N 4,55 Gef. N 4,70%

Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Frl. Dr. M. Schaerer) ausgeführt.

Aus den Wissenschaftlichen Laboratorien der
J. R. Geigy A.-G., Basel.