

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Abt. B. 7.75 209 IVc/129m Frankfurt a. Main I. G. Farben AG Target

Einger. 3.6.43

3414 30/4.17

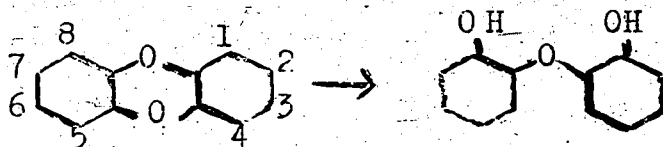
Dr. W/F. 1348

Krefeld-Uerdingen, den 1. Juni 1943

Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dioxy-diphenyläthern.

2,2'-Dioxy-diphenyläther ist bisher nur auf umständliche Weise aus o-Bromanisol durch Kondensation mit Guajakol-Natrium und anschließende Spaltung des Dimethoxy-diphenyläthers mit Aluminiumchlorid erhalten worden.

Es wurde nun gefunden, dass man 2,2'-Dioxy-diphenyläther und dessen Derivate in technisch einfacher Weise und mit guten Ausbeuten durch Erhitzen von Diphenylendioxyd (Dibenz-dioxin) bzw. dessen Substitutionsprodukten mit Alkalihydroxyd erhalten kann. Es wird hierbei überraschenderweise nur eine der beiden Ätherbrücken geöffnet entsprechend dem Reaktionsschema:



Da Diphenylendioxyd und seine Substitutionsprodukte in bekannter Weise aus o-Halogenphenolen durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd oder besser Kaliumcarbonat leicht zugänglich sind, werden durch das vorliegende Verfahren auch die 2,2'-Dioxy-diphenyläther leicht darstellbare Zwischenprodukte, z.B. zur Herstellung von Arzneimitteln oder Farbstoffen.

Ausser Diphenylendioxyd können z.B. auch 2,6-Dichlordiphenylendioxyd, 2,4,6,8-Tetrachlordiphenylendioxyd, Octachlordiphenylendioxyd, 2-Nitrodiphenylendioxyd, 2-Amino-diphenylendioxyd und 2,6-Dimethyldiphenylendioxyd nach dem vorliegenden Verfahren in die entsprechenden 2,2'-Dioxy-diphenyläther übergeführt werden. Dabei wird die Ringöffnung durch die Gegenwart negativer Substituenten erleichtert.

Die Umsetzung kann sowohl mit wässrigen als auch mit alkoholischen Lösungen von Alkalihydroxyd durchgeführt werden.

Beispiel 1. Eine Lösung von 90 Gewichtsteilen Diphenylendioxyd und 90 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 500 Gewichtsteilen Methanol

wird drei Stunden im Rühr-utoklaven auf 220° erhitzt. Dann wird das Methanol durch Destillation zurückgewonnen und der Rückstand in Wasser gelöst. Nach dem Abfiltrieren von etwa 25 Gewichtsteilen unverändertem Diphenylendioxyd wird die alkalische Lösung angesäuert, wobei der entstandene 2,2'-Dioxy-diphenyläther in farblosen Nadelchen ausfällt. Ausbeute 60 Gewichtsteile = 83% d.Th. Die Verbindung kristallisiert aus Cyclohexan oder aus Wasser in langen farblosen Nadeln vom Fp 125° .

Beispiel 2. Eine Lösung von 69 Gewichtsteilen Octachlordiphenylendioxyd (Fp 316° , erhalten durch Verschmelzen von 534 Gewichtsteilen Pentachlorphenol mit 105 Gewichtsteilen wasserfreiem Kaliuncarbonat in drei Anteilen bei Temperaturen von $200-320^{\circ}$, Zerkleinern der Schmelze, Extrahieren mit verdünntem, wässrigem Alkali zur Entfernung unveränderten Pentachlorphenols und Umkristallisation des Rückstandes) und 30 Gewichtsteilen Ätzkali in 600 Gewichtsteilen Äthanol wird eine Stunde im Rühr-utoklaven auf 150° erhitzt. Nach Abtreiben des Äthanol mit Wasserdampf wird die hellbräunliche fast klare und praktisch chloridfreie Lösung mit Tierkohle verrührt, filtriert und mit Salzsäure versetzt. Der dabei ausfallende rohe Äther wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 60 Gewichtsteile = 83% d.Th.

Der so erhaltene 2,2'-Dioxy-octachlordiphenyläther kristallisiert aus 80%iger Essigsäure in farblosen, derben, glänzenden Prismen, welche beim Trocknen matt werden und bei 192° schmelzen.

Beispiel 3. Eine Mischung von 150 Gewichtsteilen 2-Nitro-diphenylendioxyd (Fp 148° , erhalten durch Nitrierung von Diphenylendioxyd mit der berechneten Menge Salpetersäure in Eisessig bei $70-80^{\circ}$) und 50 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 1500 Volumenteilen Methanol wird unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 3-4 Stunden ist das 2-Nitro-diphenylendioxyd völlig in Lösung gegangen. Man destilliert dann $2/3$ des Methanols direkt, den Rest nach Zusatz von Wasser durch Einblasen von Wasserdampf ab.

Die intensiv goldgelbe Lösung wird von dem abgeschiedenen unveränderten Ausgangsprodukt (37 Gewichtsteile) abgesaugt und angesäuert. Der zunächst ölig anfallende Nitro-2,2'-dioxy-diphenyläther erstarrt nach kurzer Zeit kristallin. Die Ausbeute beträgt 111 Gewichtsteile = 91% d.Th.,

bezogen auf verbrauchtes Nitro-diphenylendioxyd. Das Natronsalz des so dargestellten Nitro-2,2'-dioxy-diphenyläthers kristallisiert aus Wasser in glänzenden gelben Blättern; die freie Dioxyverbindung kristallisiert aus Benzol in schwach gelblichen, fast farblosen Prismen (Fp 102°). Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist goldgelb.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dioxy-diphenyläthern, dadurch gekennzeichnet, dass man Diphenylendioxyd (=Dibenzdioxin) oder dessen Derivate mit Alkalihydroxyd erhitzt.