

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

III. Mitteilung: Über die Kondensationsprodukte des
3,4-Dimethylphenols mit Formaldehyd.

Von

E. Ziegler und G. Zigeuner.

(Bearbeitet mit A. Kainzner.)

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

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Nach Untersuchungen von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*^{1, 2} unterliegen Phenolderivate vom Typus des Dioxy-diphenyl- bzw. Dioxy-triphenylmethans einer Spaltung bei Umsetzung mit Diazoniumverbindungen. Während p,p'-Dioxydiphenylmethane sehr leicht auf diese Art zerfallen, geht diese Reaktion beim 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan erst bei Anwendung des sehr reaktionsfähigen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorides vonstatten. Es war demnach zu erwarten, daß o,o'-Dioxydiphenylmethane mit in o-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe noch freien Kernpositionen sich gegenüber Diazoniumverbindungen grundsätzlich anders verhalten würden.

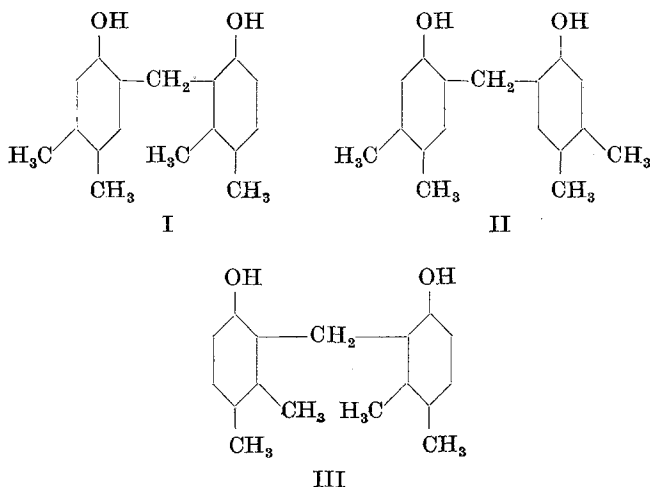
Als Beispiel für die folgenden Versuche wählten wir die von *G. T. Morgan* und *N. J. L. Megson*³ untersuchten isomeren Dioxydiphenylmethane, die diese Forscher bei der Kondensation des 3,4-Dimethylphenols (IV) mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure isolierten. *Morgan* und *Megson* erhielten bei dieser Kondensation drei definierte Produkte mit Schmelzpunkten von 163°, 212 bis 213° und 164,5 bis 166°. Die beiden ersteren wurden auch durch saure Kondensation des bereits von *K. v. Auwers*⁴ beschriebenen 2-Oxy-4,5-dimethyl-benzylalkohols (V) mit

¹ *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, I. Mitteilung dieser Reihe, Mh. Chem. **79**, 363 (1948).

² *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, II. Mitteilung dieser Reihe, Mh. Chem. **79**, 371 (1948).

³ Chem. Zbl. 1934 I, 1397; J. chem. Soc. Ind. **52**, 420 (1933).

3,4-Dimethylphenol (IV) dargestellt. Dem Produkt vom Schmp. 163° wurde die Konstitution eines 2,2'-Dioxy-4,5,5',6'-tetramethyl-diphenylmethans (I), dem mit einem Schmp. von 212 bis 213° die eines symmetrisch gebauten 2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyl-diphenylmethans (II) und schließlich dem Produkt vom Schmp. 164,5 bis 166° die eines symmetrisch gebauten 2,2'-Dioxy-5,6,5',6'-tetramethyldiphenylmethans (III) zugeordnet.



Bei der alkalischen Kondensation des 3,4-Xylenols (IV) mit Formaldehyd bildet sich bei Zimmertemperatur eine Monomethylolverbindung. *K. v. Auwers*⁴ hat diesen Körper als 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohol (V) angesehen, dessen Konstitution jedoch nicht bewiesen. Da bei der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd als Zwischenprodukte gleichfalls Phenolalkohole auftreten, die dann über die besonders reaktionsfähigen Chlormethylphenole⁵ mit Phenolen unter Abspaltung von HCl zu Dioxy-diphenylmethanen reagieren, schien uns die Aufklärung der Konstitution des von *K. v. Auwers* erhaltenen Phenolalkohols V als notwendig. Diese konnte durch Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid sichergestellt werden. Als Reaktionsprodukt wurde unter Verdrängung der Methylolgruppe in Form von Formaldehyd das bereits von *E. Diepolder*⁶ beschriebene 2-Oxy-4,5-dimethylazobenzol (XIII) erhalten.

Der Phenolalkohol V entsteht bei alkalischer Kondensation äquimolarer Mengen von 3,4-Xylenol (IV) und Formaldehyd immer in ausgezeichneter Ausbeute und reiner Form, ein Zeichen der bevorzugten

⁴ *K. v. Auwers* und *O. Anselmino*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 137 (1902).

⁵ *E. Ziegler*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 92 (1948).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2918 (1909).

Reaktionsfähigkeit der Kernstelle 6. Erst bei 20stündiger Einwirkung der doppeltmolaren Menge Formaldehyd bei 50° bildet sich die Dimethylolverbindung VI, die nach weiteren 24 Stunden in den Dialkohol eines Dioxydiphenylmethans VII übergeht. Diese ausgeprägt stufenweise Anlagerung von Formaldehyd an Phenole ist bisher nicht beobachtet worden. Allgemein bildet sich selbst bei Anwendung eines Unterschusses an Formaldehyd ein schwer zu trennendes Gemisch⁷ von Mono- und Di-methylolphenolen.

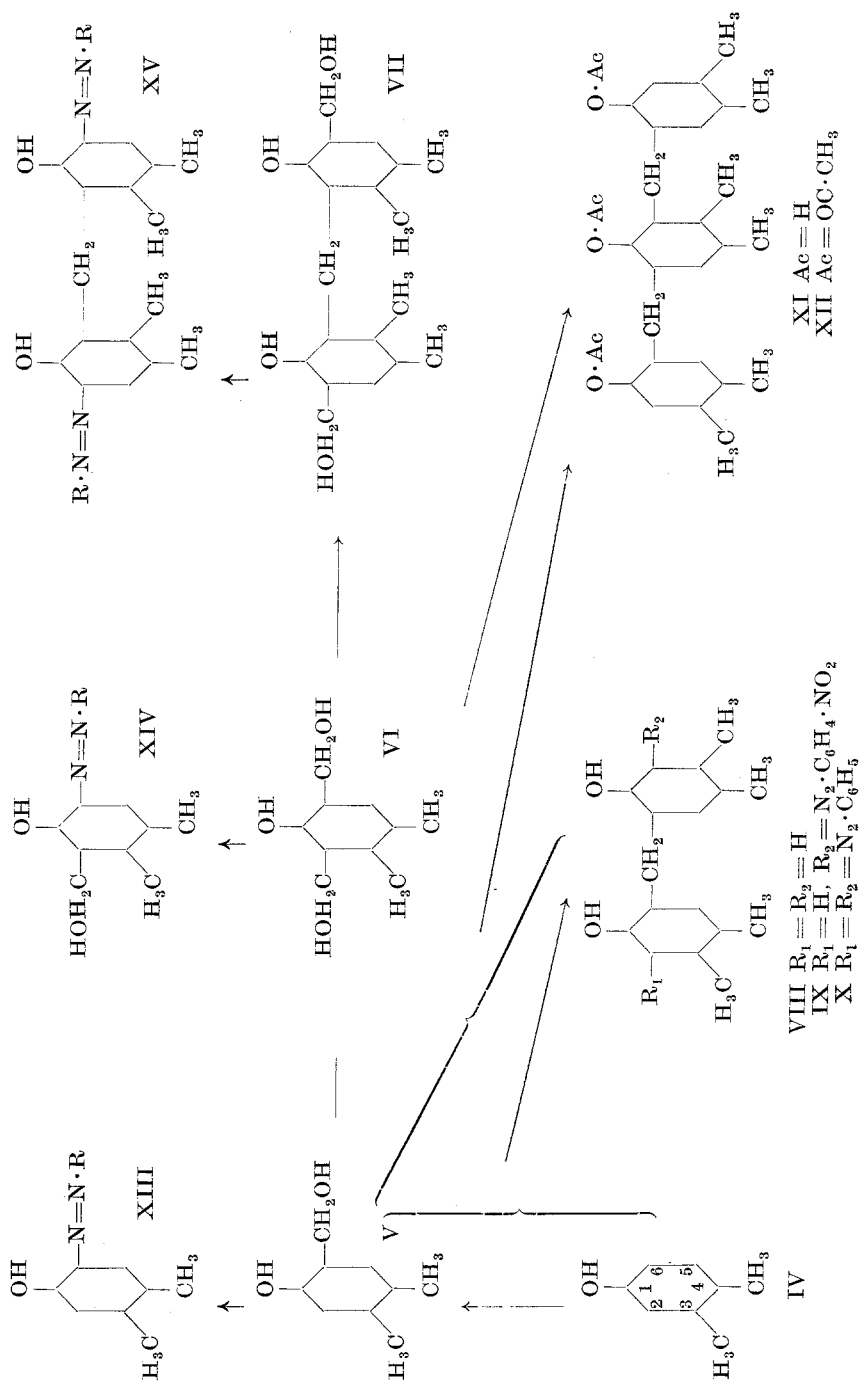
Bei Umsetzung des in seiner Konstitution gesicherten Phenolalkohols V mit der äquimolaren Menge 3,4-Xylenol (IV) in alkoholischer Schwefelsäure konnten wir durch Fällung mit Wasser drei Fraktionen erhalten, deren erste aus höher kondensierten amorphen Produkten bestand, während die zweite einen Körper vom Schmp. 212 bis 213° und die dritte einen solchen von 167° gaben. Eine Spaltung des bei 167° schmelzenden Produktes durch Diazoniumverbindungen konnte nicht beobachtet werden. Als Reaktionsprodukte wurden die Benzolazoderivate IX und X isoliert. Dagegen reagierte die bei 212 bis 213° schmelzende Verbindung nicht mit Diazoniumsalzen. Sie erwies sich als Dreikernverbindung der Formel XI, die wir sowohl aus dem Diphenylmethanprodukt VIII durch saure Kondensation mit dem Phenolalkohol V als auch aus dem Dialkohol VI mit 3,4-Xylenol (IV) synthetisierten.

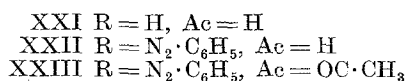
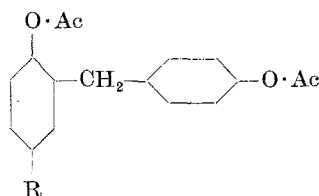
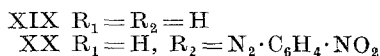
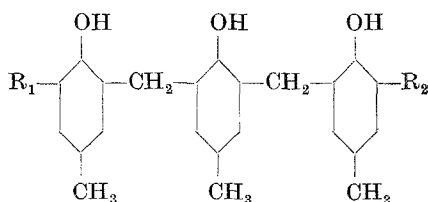
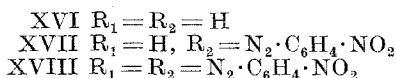
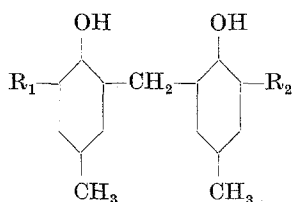
Auf Grund der bei der alkalischen Kondensation ausgeprägten Bevorzugung der Kernstelle 6 im Xylenol IV ist als gesichert anzunehmen, daß auch die saure Kondensation in dieser Position einsetzen wird. Dafür spricht, daß die Zwei- und die Dreikernverbindung stets in sehr reiner Form erhalten wurden und die Umsetzung des Phenoldialkohols VI mit dem Xylenol IV in über 90%iger Ausbeute ohne Bildung von Nebenprodukten verläuft. Daher ist im Gegensatz zu *Morgan* und *Megson*³ dem bei 167° schmelzenden Produkt die Konstitution eines 2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyl-diphenylmethans (VIII), dem bei 212 bis 213° schmelzenden die eines 3,4-Dimethyl-2,6-bis(2-oxy-4,5-dimethylbenzyl)-phenols (XI) zuzuordnen.

Die Trägheit letzterer Verbindung gegenüber Diazoniumsalzen dürfte auf die Anhäufung der zu den phenolischen Hydroxylen m-ständigen Methylgruppen zurückzuführen sein, da z. B. die p-Kresol-Dreikernverbindung XIX mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid glatt zu einem Monobenzolazoprodukt XX kuppelt. Die p-Kresol-Zweikernverbindung XVI zeigt ein dem Dioxydiphenylmethan VIII analoges Verhalten.

Das 2,4'-Dioxydiphenylmethan XXI erleidet wie die eben besprochenen Produkte keine Spaltung durch Diazoniumverbindungen, sondern

⁷ *F. Hanus*, J. prakt. Chem. (2), **155**, 317 (1940); **158**, 254 (1941).





reagiert ähnlich dem Saligenin unter Kupplung an der freien p-Kernstelle. Der Diphenylmethan-dialkohol VII kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid unter Abspaltung beider CH_2OH -Gruppen. Der so entstandene Azokörper (XV) ist mit dem durch Kupplung des 2-Kernproduktes VIII mit Benzoldiazoniumchlorid nicht identisch. Es dürfte sich daher im Falle der Verbindung VII um ein 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-5,6,5',6'-tetramethyl-diphenylmethan handeln. Desgleichen ist die Struktur des Benzolazo-benzylalkohols XIV noch nicht als gesichert zu betrachten. Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen soll Gegenstand einer der nächsten Abhandlungen sein.

Experimenteller Teil.

1. *2-Oxy-4,5-dimethyl-azobenzol*⁶ (XIII). 1,52 g 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohol (V) wurden in 100 ccm 5%iger wäßriger NaOH gelöst und tropfenweise mit der äquimolaren Benzoldiazoniumchloridlösung versetzt. Es trat augenblicklich Kupplung unter Abscheidung eines gelbbraunen kristallinen Niederschlages ein. Dunkelrote Balken aus Alkohol. Schmp. 130°.

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12,38. Gef. N 12,52.

2. *2,6-Dioxymethyl-3,4-dimethyl-phenol* (VI). 11,7 g 3,4-Xylenol IV wurden mit 5 g NaOH, 10 ccm H_2O und 24 ccm 37%iger Formaldehydlösung aufgeschlemmt, durch gelindes Erwärmen zur Lösung gebracht

und 20 Stunden bei 50° stehen gelassen. Nach Filtrieren der gelblichen Kristallmasse und wiederholtem Nachwaschen mit Aceton konnten durch Neutralisation mit verd. Essigsäure Nadelbüschel erhalten werden, die aus Trichloräthylen bzw. Benzol umkristallisiert wurden. Lange schmale Lanzetten. Schmp. 111,5°.

$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 65,91, H 7,75. Gef. C 66,27, H 7,51.

3. *2-Oxy-3-benzolazo-5,6-dimethyl-benzylalkohol (XIV)?*. 0,5 g Di-alkohol VI wurden in 5%iger wäßriger NaOH gelöst, mit der doppelt-molaren Menge Benzoldiazoniumsalz versetzt, die rubinrote Lösung angesäuert und die anfallenden hellbraunen Kristalle aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Rote Nadeln. Schmp. 147°.

$C_{15}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10,94. Gef. N 10,72.

Formaldehyd wurde als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert.

4. *2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-5,6,5',6'-tetramethyldiphenylmethan (VII)?*.

Ansatz wie bei Versuch 2. Kondensationszeit 48 Stunden bei 50°. Nadeln aus Trichloräthylen bzw. Benzol, Schmp. 143° unter Zersetzung.

$C_{19}H_{24}O_4$. Ber. C 72,13, H 7,64. Gef. C 72,51, H 7,75.

5. *2,2'-Dioxy-3,3'-dibenzolazo-5,6,5',6'-tetramethyl-diphenylmethan (XV)?*. 1 g Diphenylmethan-dialkohol VII wurde mit der doppeltmolaren Menge Benzoldiazoniumsalz umgesetzt. Dunkelrote Plättchen bis Prismen aus Benzol. Schmp. 218°.

$C_{29}H_{28}O_4N_4$. Ber. 12,06. Gef. N 12,13.

6. *Saure Kondensation des Phenolalkohols V mit 3,4-Dimethylphenol (IV)*. 10 g Xylenolalkohol V wurden mit 8,8 g Xylenol IV in 400 ccm Alkohol gelöst, mit 20 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und nach Zusatz von 200 ccm Wasser 30 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach 3 Stunden schied sich ein in Benzol schwer löslicher Niederschlag ab (2,7 g).

a) *3,4-Dimethyl-2,6-bis(2-oxy-4,5-dimethyl-benzyl)-phenol (XI)*. Das Filtrat wurde mit 200 ccm Wasser versetzt. Innerhalb von 3 Stunden trat Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlages ein (5,6 g = 43,6% Ausbeute). Aus Trichloräthylen bzw. Benzol lange, farblose Nadeln. Schmp. 212 bis 213° u. Zers.

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,75. Gef. C 79,81, H 7,41.

b) *2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyl-diphenylmethan (VIII)*. Aus dem Filtrat von 6 a konnten nach Zugabe von weiteren 200 ccm Wasser lange feine Nadeln isoliert werden (4,2 g = 25% Ausbeute). Stäbchen aus Trichloräthylen bzw. Benzol. Schmp. 167°.

$C_{17}H_{20}O_2$. Ber. C 79,64, H 7,87. Gef. C 79,43, H 7,62.

7. *Dreikernverbindung XI*. a) 2,69 g Diphenylmethan VIII und 1,58 g Phenolalkohol V wurden mit 64 ccm Alkohol und 1,58 g konz. Schwefelsäure 10 Min. am Wasserbad erwärmt, mit 32 ccm Wasser versetzt und 0,7 g amorpher Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich nach weiterem Wasserzusatz 2,7 g (65,5% Ausbeute) farblose Kristalle ab. Nadeln aus Trichloräthylen bzw. Benzol. Schmp. 212 bis 213° u. Zers.

b) 0,9 g Dialkohol VI wurden mit konz. Salzsäure übergossen. Nach Lösung desselben schied sich die Dichlormethylverbindung ab, die sich mit einer alkohol. Lösung von asym. o-Xylenol (IV) augenblicklich umsetzte. Durch Wasserzugabe kristallisierte die Dreikernverbindung XI aus. Schmp. 212 bis 213°. Der Mischschmp. mit der nach Methode 6 a und 7 a gewonnenen Substanz zeigte keine Depression.

8. *Triacetat der Dreikernverbindung XI (XII)*. Das nach der üblichen Methode erhaltene Triacetat zeigte nach Umkristallisation aus Aceton-Wasser einen Schmp. von 179°. Gefiederte Plättchen.

$C_{32}H_{36}O_6$. Ber. C 74,39, H 7,03. Gef. C 74,51, H 6,94.

9. *2,2'-Dioxy-3,3'-benzolazo-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethan (X)*. Bei Kupplung einer alkalischen Lösung des Diphenylmethans VIII schieden sich braune Kristalle ab. Aus Benzol Lanzetten bis Balken, Schmp. 205°.

$C_{28}H_{28}O_2N_4$. Ber. N 12,06. Gef. N 11,86.

10. *2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyl-3-(4-nitrobenzolazo)-diphenylmethan (IX)*. Umsetzung des Dioxydiphenylmethans VIII mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ergab nach Umkristallisieren aus Benzol dunkelbraune Plättchen mit einem Schmp. von 197°.

$C_{28}H_{28}O_4N_3$. Ber. N 10,36. Gef. N 10,18.

11. *Kupplung des 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethans (XVI)*. 2,3 g Diphenylmethan XVI wurden in alkalischer Lösung mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung gekuppelt. Es schied sich augenblicklich ein dunkelbrauner kristalliner Niederschlag ab (2 g).

a) *2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-3,3'-bis(4-nitrobenzolazo)-diphenylmethan (XVIII)*. Der kristalline Niederschlag gab, aus Benzol oder Eisessig umkristallisiert, dunkelbraunrote Plättchen vom Schmp. 268° (u. Zers.).

$C_{27}H_{22}O_6N_6$. Ber. N 15,97. Gef. N 15,61.

b) *2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-3-(4-nitrobenzolazo)-diphenylmethan (XVII)*. Aus dem weinroten Filtrat konnte durch Ansäuern mit Salzsäure das Rohprodukt in einer Ausbeute von 1,3 g gewonnen werden. Aus Alkohol, besser aus Benzol fielen braunviolette Plättchen vom Schmp. 201 bis 202° an.

$C_{21}H_{19}N_3O_4$. Ber. N 11,13. Gef. N 11,55.

12. *Monoazodreikernverbindung XX*. Entstanden durch Kupplung der Dreikernverbindung XIX mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Das anfallende amorphe Produkt wurde abgetrennt und das Filtrat neutralisiert. Der dabei entstehende Niederschlag konnte durch

Kristallisation aus Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden. Kaffeebraune Nadeln vom Schmp. 163 bis 165°.



13. *2,4'-Dioxy-5-benzolazodiphenylmethan (XXII)*. Durch Kupplung des 2,4'-Dioxydiphenylmethans (XXI) mit der doppelstmolaren Menge Benzoldiazoniumsalz fiel ein rotes, amorphes Produkt an, das durch Kristallisation aus Alkohol-Wasser gereinigt wurde. Lange, gelbe Nadeln, Schmp. 174°.



14. *Diacetat des Benzolazodiphenylmethans XXII (XXIII)*. Die Acetylierung der Verbindung XXII mit Essigsäureanhydrid gab aus Alkohol-Wasser gelbe Nadelbüschel mit einem Schmp. von 104°.

