

Über Phenolalkohole.

VIII. Mitteilung. Verätherungsreaktionen.

Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

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

(Eingelangt am 16. Juni 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1947.)

Wie wir in einer früheren Mitteilung¹ berichteten, kuppeln Phenolmonoalkohole mit Diazoniumverbindungen unter Eliminierung der Methylolgruppe. Bei o,o'-Dialkoholen wird zunächst nur eine Oxyethylgruppe ersetzt, wie es das Beispiel des p-Kresoldialkohols zeigt. Er wird beim Kuppeln mit 1 Mol Benzoldiazoniumsulfat in den 2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylalkohol (I) übergeführt.

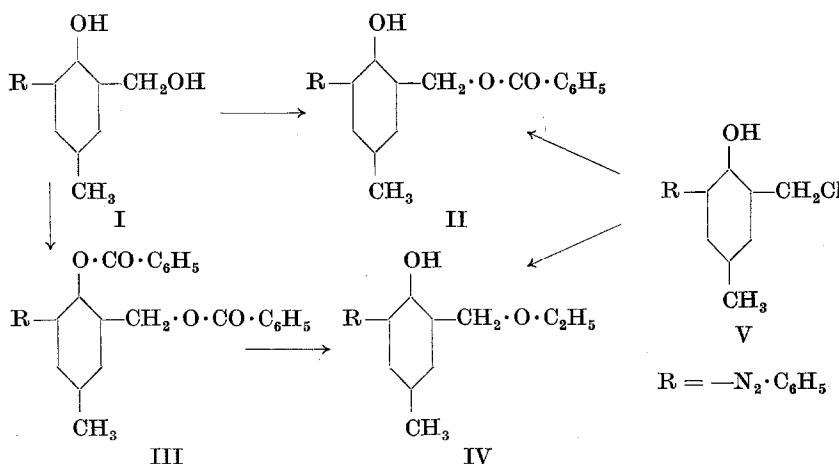
Anläßlich einiger Versuche, dieses Produkt zu benzoilyieren, machten wir folgende interessante Beobachtung:

Wird das Natriumphenolat aus 1 Mol Azoalkohol I mit 1 Mol methylalkohol. Lauge dargestellt und in Benzol mit der äquimolaren Menge Benzoylchlorid umgesetzt, so entsteht das Monobenzoat II. Durch Umsetzen des 2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylchlorids (V) mit Natriumbenzoat in Benzol konnte das gleiche Produkt dargestellt werden, womit der Sitz des Benzoylrestes am Methylol bewiesen ist.

Wird hingegen 1 Mol Azoalkohol I mit 2 Molen methylalkohol. Natronlauge und 2 Molen Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht, so bildet sich das Dibenzoat III. Auch die Benzoilyierung nach *Schotten-Baumann* ergibt dasselbe Produkt.

Dieser Befund zeigt, daß bei der Benzoilyierung der Phenolalkohole primär die Methylolgruppe angegriffen wird. Mitunter liefert die Benzoilyierung der Phenolalkohole nach *Schotten-Baumann* nur amorphe Produkte (z. B. p-Kresoldialkohol). Der Grund hierfür mag sein, daß sich die Alkoholbenzoate Alkalien gegenüber wie Pseudohalogenide verhalten. Sie gehen bei dieser Behandlung leicht in Chinonmethide über. Dies ließ

¹ E. Ziegler und G. Zigeuner, Mh. Chem. 79, 42 (1948) (V. Mitt. d. Reihe).



sich am Beispiel des 2,6-Dibenzoyloxymethyl-4-methylphenols beweisen, das aus 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol mit Natriumbenzoat in Benzol dargestellt wurde. Bei Einwirken von Natronlauge tritt augenblicklich die Chinonmethidreaktion unter Abscheidung eines amorphen Produktes ein.

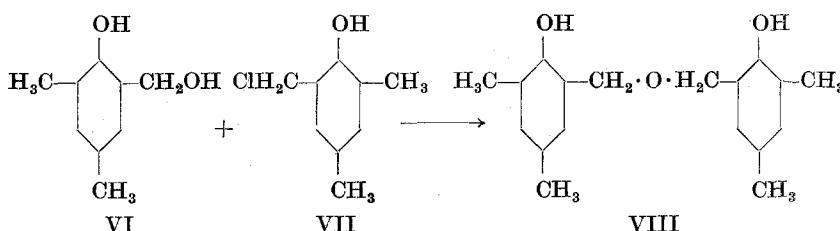
Die Neigung der Benzoate und Pseudohalogenide der Benzolazophenolalkohole, in Chinonmethide überzugehen, scheint gemildert, denn Behandeln derselben mit alkohol. Natronlauge führt zu dem Äther IV. Man könnte vermuten, daß intermediär stabilere, monomere Chinonmethide auftreten, an die dann Alkoholanlagerung stattfindet. Für diese Auffassung würde sprechen, daß die Verätherung der Benzoate nur in Gegenwart von Natronlauge vor sich geht. Das Chlor in den Pseudohalogeniden dürfte beweglicher sein, denn hier tritt die Verätherung auch bei Abwesenheit von Natronlauge ein.

Das intermediäre Auftreten von Chinonmethiden bei der Verätherung von Pseudobromiden mit Methylalkohol hat schon *Th. Zincke*² diskutiert.

Die von uns an benzoylierten Benzolazophenolalkoholen beobachtete Verätherungsreaktion ließ vermuten, daß auch Phenolalkohole mit reaktionsfähigen Pseudophenolhalogeniden zur Umsetzung gebracht werden könnten. Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Äquimolare Mengen von 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (VI) und 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid (VII) gaben beim Kochen in Benzol glatt den 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläther (VIII) mit einer Ausbeute von 80%. Diese Verbindung konnte bis jetzt lediglich durch Erhitzen des Xylenolalkohols VI auf 140° erhalten werden.³ Die Ausbeute bewegte sich ungefähr um 50%.

² *Th. Zincke und K. Wiederhold*, Liebigs Ann. Chem. **320**, 181 (1902).

³ *A. Zincke und E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 541 (1941).



R. Quelet und *J. Allard*⁴ haben eine ähnliche Reaktion am p-Methoxybenzylchlorid beobachtet, das mit dem p-Methoxybenzylalkohol zum 4,4'-Dimethoxydibenzyläther reagiert. Die hohe Ausbeute erscheint weniger verwunderlich, da die phenolische Hydroxylgruppe in diesem Fall durch die Methylgruppe abgedeckt und somit der Ablauf von Nebenreaktionen (z. B. Chinonmethid- bzw. Phenolbenzylätherbildung) verhindert wird.

Die Darstellung des Dibenzyläthers VIII kann aber auch nach einem verkürzten Verfahren durchgeführt werden. Kocht man eine Benzollösung von Xylenolalkohol VI mit Aceton und verd. Salzsäure, so wird der gleiche Erfolg erzielt. Auch diesmal entstand der Äther VIII in einer Ausbeute von 80%.

In diesem Falle kann die Reaktion wohl so abgelaufen sein, daß durch die Einwirkung von Salzsäure aus dem Alkohol VI das Pseudophenolhalogenid VII entsteht, das anderseits, wie bekannt,⁵ durch wäßriges Aceton wieder zum Alkohol VI verseift wird. In diesem Medium wird zwischen Alkohol VI und Pseudophenolhalogenid VII ein Gleichgewicht bestehen, wodurch die an sich langsame Ätherbildung eintreten kann. Dafür spricht, daß beim Behandeln des 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohols (VI) in Benzol mit Salzsäure nur das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid (VII) entsteht, während dieses umgekehrt mit wäßrigem Aceton quantitativ den Ausgangsalkohol VI gibt.

Die von uns beobachtete Bildung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläthers (VIII) aus dem Phenolalkohol VI in Gegenwart von Salzsäure kann auch in bezug auf die Säure bzw. Kalthärtung von Bedeutung sein. Die technischen Resole, die als ein Gemisch von Ein- und Mehrkernphenolalkoholen anzusehen sind, besitzen die Fähigkeit, sich in Gegenwart von sauer reagierenden Stoffen zu Produkten, die resitähnlichen Charakter aufweisen, zu kondensieren.

Im allgemeinen⁶ wird angenommen, daß diese Phenolalkohole in Gegenwart von Säuren mit noch freien Kernstellen unter Abspaltung von

⁴ Chem. Zbl. 1938 I, 1112.

⁵ K. Fries und K. Kann, Liebigs Ann. Chem. 353, 352 (1907).

⁶ J. Scheiber, Chem. u. Techn. künstl. Harze, S. 428 u. 433. Stuttgart: Wiss. Verlags-Ges. m. b. H. 1943.

Wasser zu höher molekularen Produkten zusammentreten. *E. Ziegler*⁷ hat wahrscheinlich gemacht, daß bei diesem Prozeß in Gegenwart von Salzsäure Pseudophenolhalogenide auftreten und diese infolge ihrer besonderen Reaktionsfähigkeit unter Chlorwasserstoffabspaltung eine Polykondensationsreaktion unter Ausbildung von $-\text{CH}_2-$ -Brücken eingehen. Auf Grund unserer Beobachtungen ist es nicht ausgeschlossen, daß, unter der Voraussetzung der notwendigen günstigen Bedingungen, bei der Kalthärtung zum Teil neben der Verknüpfung der Bausteine durch Methylenbrücken auch eine solche durch Ätherbrücken erfolgt.

*J. Scheiber*⁸ hat auf diese Möglichkeit bereits im Zusammenhang mit der Saliretinbildung aus Saligenin (einem speziellen Fall der Säurehärtung) hingewiesen. Unseres Erachtens scheint diese Ansicht in bezug auf das Saligenin nicht zutreffend, da infolge des deutlichen Überwiegens der freien Kernstellen im Saligenin die Verknüpfung der Bausteine durch Methylenbrücken wohl bevorzugt sein wird.

Experimenteller Teil.

1. 2-Oxy-5-methyl-3-benzolazobenzylbenzoat (II).

a) 0,24 g 2 Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylalkohol (I) wurden in 10 ccm methylalkohol. 0,1 n-Natronlauge gelöst und das Methanol im Vak. abgedampft. Das so erhaltene Natriumphenolat wurde mit 0,14 g Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol eine Stunde am Wasserbad erhitzt, das gebildete Natriumchlorid abfiltriert und das Benzol abgedunstet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Monobenzoat II in Form von schönen, rubinroten Plättchen erhalten, die bei 109° schmolzen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 72,81, H 5,24, N 8,09. Gef. C 72,88, H 5,22, N 7,84.

b) 0,26 g Benzolazophenolpseudochlorid V wurden in Benzol gelöst und mit der mehrfach molaren Menge Natriumbenzoat 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Natriumchlorids, des überschüssigen Natriumbenzoats und Abdunsten des Benzols entstanden durch Umkristallisieren aus Alkohol gleichfalls rubinrote Plättchen mit einem Schmp. von 109°. Auch der Mischschmp. zeigte denselben Wert.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. N 8,09. Gef. N 8,42.

2. Dibenzoat des 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzylalkohols (III).

a) Nach Darstellung des Natriumphenolats aus 0,24 g Azoalkohol I mit 20 ccm 0,1 n-methylalkohol. Natronlauge und Umsetzung mit 0,28 g Benzoylchlorid bildeten sich durch Umkristallisieren aus Alkohol, Pyridin-Wasser bzw. Aceton-Wasser schöne, längliche, leuchtend orangegelb gefärbte Plättchen mit einem Schmp. von 138°.

⁷ Mh. Chem. 78, 334 (1948). (IV. Mitt. d. Reihe.)

b) 0,24 g Azoalkohol I wurden in überschüssiger 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und mit einem Überschuß Benzoylchlorid geschüttelt. Das kristallin abgeschiedene Reaktionsprodukt ließ sich gleichfalls aus Aceton-Wasser umkristallisieren und zeigte denselben Schmelzpunkt.

$C_{28}H_{22}O_4N_2$ Ber. C 74,65. H 4,32, N 6,22. Gef. C 74,43, H 4,88, N 6,13.

Bei der Behandlung von 0,24 g Azoalkohol I mit 15 ccm 0,1 n-methylalkohol. Natronlauge und 0,21 g Benzoylchlorid in der oben beschriebenen Weise kristallisierten aus Alkohol sowohl das Monobenzoat II als auch das Dibenzoat III in reiner Form nebeneinander aus und konnten leicht mechanisch getrennt werden.

3. 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzyläthyläther (IV).

a) 0,2 g Monobenzoat II wurden in 20 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 2 ccm 1 n-Natronlauge versetzt. Beim Kochen färbte sich die Lösung rasch dunkelrot. Beim Ansäuern schied sich das Reaktionsprodukt ölig ab, wurde jedoch nach 24 Stunden kristallin. Die durch Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser erhaltenen fraisfarbenen Nadeln schmolzen bei 53,5°.

b) 0,3 g Dibenzoat III ergaben nach analoger Behandlung dasselbe Produkt.

c) 0,26 g 2-Oxy-3-benzolazo-5-benzylchlorid (V) ließen sich durch Kochen mit absolutem Äthylalkohol leicht in den Benzyläthyläther (IV) überführen. Sowohl der Schmelzpunkt als auch die Mischschmelzpunkte, die mit den beiden nach obigen Methoden erhaltenen Produkten durchgeführt wurden, zeigten den Wert von 53,5°.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 71,09, H 6,71, N 10,36.
Gef. b) C 71,01, H 6,32, N 10,28. c) C 70,82, H 6,59.

4. 2,6-Dibenzoyloxymethyl-4-methylphenol.

0,2 g 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol wurden in Benzol gelöst und mit einem Überschuß Natriumbenzoat 1 Stunde am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Natriumchlorids und Natriumbenzoats wurde das Benzol abgedunstet. Der ölige Rückstand erstarrte und wurde aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 68,5 bis 69°.

$C_{23}H_{20}O_5$ Ber. C 73,39, H 5,36. Gef. C 72,90, H 5,68.

Das Dibenzoat wurde in Äther gelöst und mit wäßriger Natronlauge geschüttelt. Es trat augenblicklich Fällung des amorphen, in Lauge und Äther unlöslichen Chinonmethides ein.

5. 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläther (VIII).

a) 1,52 g Xylenolalkohol VI und 1,7 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid (VII) wurden in 70 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt.

Nach Abdunsten des Benzols wurde der Rückstand mit Ligroin verrieben. Es trat sofort Kristallisation ein. Farblose Nadeln aus Ligroin bzw. Plättchen aus verd. Alkohol. Schmp. 99 bis 100°.

b) 1 g Xylenolalkohol VI wurde in 150 ccm Benzol gelöst, mit 50 ccm Aceton und 16 ccm verd. Salzsäure (1 : 1) versetzt. Nach 2stündigem Kochen unter Rückfluß wurde abgekühlt, die Salzsäure im Scheide-trichter abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Benzols schied sich der Dibenzyläther VIII beim Anreiben mit Ligroin in schönen Nadeln ab. Umkristallisieren wie oben. Schmp. und Mischschmp. 99 bis 100°.

