

von Stickoxyden färbte sich hierbei die Flüssigkeit gelb, und das Chinacridinnitrat fiel in gelben Krystallkörnern aus (0.65 g). Diese wurden mit Alkohol übergossen, durch Hinzugabe von Ammoniak zersetzt und die heiße Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, wobei sich beim Erkalten das Chinacridin in schönen gelben Nadeln ausschied. Zur Analyse wurde die Base zuerst aus Alkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert.

0.1274 g Sbst.: 0.3994 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O. — 0.1011 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 763 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.71, H 4.29, N 10.00.

Gef. » 85.50, » 4.51, » 9.85.

Das Chinacridin bildet schwach gelb gefärbte, feine Nadeln, die bei 245° schmelzen. Sie sind gut löslich in Benzol, Aceton und Alkohol in der Siedehitze, schwer dagegen in Äther und Ligroin. Säuren nehmen sie mit gelber Farbe auf, die Lösungen zeigen meist grüne Fluorescenzen.

### 343. K. Auwers: Zur Kenntnis der Lederer-Manasseschen Synthese von Phenolalkoholen.

(Eingegangen am 17. Mai 1907.)

Im Laufe der letzten 10 Jahre habe ich für verschiedene Zwecke eine Reihe von Phenolalkoholen nach der in der Überschrift genannten Methode<sup>1)</sup> dargestellt. Einige Erfahrungen, die dabei gesammelt wurden, gebe ich im Folgenden wieder, da bisher verhältnismäßig wenig über den verschiedenen Verlauf, den die Reaktion je nach der Natur des angewandten Phenols und je nach den wechselnden Arbeitsbedingungen nehmen kann, bekannt geworden ist.

Einfluß des Kondensationsmittels. Bildung von Diphenylmethanderivaten.

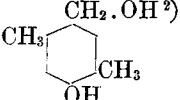
Daß nach dem Verfahren, wie bei ähnlichen Kondensationsvorgängen, nur Ortho- und Paraderivate, keine Metaverbindungen<sup>2)</sup> entstehen, haben bereits die Erfinder der Methode festgestellt, und diese Gesetzmäßigkeit ist bei allen späteren Versuchen bestätigt worden.

<sup>1)</sup> Lederer, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 223 [1894]; Manasse, diese Berichte 27, 2409 [1894].

<sup>2)</sup> Die mit Vorbehalt ausgesprochene Vermutung Lederers (a. a. O., S. 225 Anm.), es könne aus dem *p*-Kresol auch ein Metaphenolalkohol entstehen, trifft nicht zu, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Welches von den beiden Isomeren, wenn sie gleichzeitig gebildet werden können, in größerer Menge auftritt, soll nach Lederer lediglich von der Wahl des Kondensationsmittels abhängen, für das beliebige Alkalien, wie Ätznatron, Kali, Kalk, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd, Soda, Pottasche u. s. w., aber auch Neutralsalze, wie Natrium- oder Kaliumacetat, in Betracht kommen. Leider sind die von ihm in Aussicht gestellten näheren Angaben bis jetzt nicht erschienen, und auch sonst findet man in der Litteratur mit Einschluß der Patentschriften <sup>1)</sup> keine Fingerzeige für die wäskürliche Herstellung von Ortho- oder Paraderivaten.

Nach meinen eigenen Erfahrungen begünstigen starke Alkalien, wie Natronlauge, wenigstens bei den homologen Phenolen, die Bildung von Paraverbindungen. So erhält man beispielsweise aus *p*-Xylenol, Natronlauge und Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur als einziges Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute und vorzüglicher

Reinheit den Alkohol  In anderen Fällen wurden

50% und mehr an Paraderivat gewonnen, während das Isomere garnicht oder nur in geringen Mengen erhalten werden konnte. Allerdings ist dabei zu bedenken, daß die Paraverbindungen allgemein schwerer löslich sind und daher leichter in reinem Zustand isoliert werden können. Doch geht auch aus den im D. R. P. Nr. 85588 aufgeführten Beispielen hervor, daß bei Verwendung von Natronlauge als Kondensationsmittel der Rest des Formaldehyds vorwiegend in Parastellung zum Hydroxyl des Phenols tritt.

Ob umgekehrt milde Alkalien oder Neutralsalze günstig für die Bildung von Orthoderivaten sind, kann ich nicht sagen, da ich derartige Mittel zufällig nur in solchen Fällen verwendet habe, in denen die Entstehung von Paraverbindungen ausgeschlossen war.

Dagegen habe ich einen anderen Unterschied in der Wirkung von Natronlauge gegenüber schwächeren Alkalien, im besonderen gegelöschtem Kalk, beobachtet.

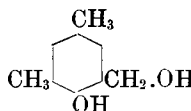
Kondensiert man Phenole mit Formaldehyd durch Natronlauge, so erhält man nicht selten größere oder kleinere Mengen von Nebenprodukten, die sich von den Phenolalkoholen durch ihre geringere Löslichkeit in den meisten Mitteln unterscheiden. Diese Verbindun-

<sup>1)</sup> Vergl. besonders D. R. P. Nr. 85588. Friedl. 4, 95 [1894].

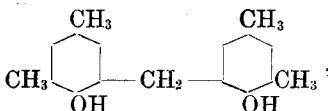
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 302, 115 [1898].

gen stellen Dioxydiphenylmethanderivate dar; ihre Bildung entspricht der Entstehung von *p*-Dioxydinaphthylmethan,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ , das Manasse (a. a. O.) bei der Einwirkung von Formaldehyd auf  $\beta$ -Naphthol in alkalischer Lösung gewann.

Diese zweikernigen Reaktionsprodukte entstehen nun um so leichter, je kräftigere Kondensationsmittel man anwendet. Vielleicht das beste Beispiel hierfür bietet das Verhalten des *as. m*-Xylenols. Behandelt man dieses Phenol nach der Vorschrift von Manasse<sup>1)</sup> mit Formaldehyd und gelöschtem Kalk bei 50°, so erhält man bei vorsichtigem Arbeiten in recht befriedigender Ausbeute den *o*-Oxy-mesitylalkohol,

 Nicht selten kommt es jedoch vor, daß bei der

Reaktion eine ölige oder harzige Masse entsteht, aus der sich neben jenem Phenolalkohol 3.5.3'.5'-Tetramethyl-2.2'-dioxy-diphenyl-

methan, , isolieren läßt. Namentlich

wenn man zu lange oder zu hoch erhitzt hat, tritt dieses Nebenprodukt in größerer Menge auf. Zum Hauptprodukt wird diese Substanz jedoch, wenn man die Kondensation des Xylenols mit Formaldehyd durch Natronlauge bewirkt, selbst wenn man stark verdünnte — etwa 1—2-prozentige — Lauge anwendet und ganz in der Kälte arbeitet. Das Reaktionsprodukt, das man nach einigen Tagen der vorsichtig mit Essigsäure angesäuerten Reaktionsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther entzieht, pflegt anfangs ölig zu sein, erstarrt aber im Vakuum über Schwefelsäure allmählich zu einem Krystallbrei und schließlich zu einer fast vollkommen festen Masse, die man mit Ligroin verreibt und dann mehrfach aus dem gleichen Mittel umkrystallisiert.

Der Körper krystallisiert in langen, farblosen Nadeln und schmilzt scharf bei 145—146°. In Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol ist er leicht löslich; schwer in Ligroin. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung.

0.1068 g Sbst.: 0.3132 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O. — 0.1710 g Sbst.: 0.5000 g CO<sub>2</sub>, 0.1214 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.7, H 7.8.

Gef. » 80.0, 79.8, » 8.3, 7.9.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3844 [1902].

Das durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnene Diacetat dieses Phenols krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 86°.

0.0972 g Sbst.: 0.2633 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.1, H 7.1.

Gef. » 73.9, » 7.4.

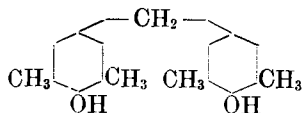
Vermutlich entsteht das Diphenylmethanderivat nicht direkt aus dem Xylenol, sondern aus dem primär gebildeten Phenolalkohol durch weitere Einwirkung des Alkalis, ähnlich wie die von mir früher als Pseudophenole bezeichneten Verbindungen und viele ihrer Umwandlungsprodukte durch Laugen mehr oder weniger leicht in Abkömmlinge des Diphenylmethans verwandelt werden<sup>1)</sup>.

Für diese Auffassung spricht der Umstand, daß Fries und Kann<sup>2)</sup> das von ihnen als Dixylenolmethan bezeichnete Produkt durch Kochen des fertigen »Xylenolcarbinols« mit Natronlauge erhielten. Die direkte Bildung des Körpers aus *m*-Xylenol und Formaldehyd beobachteten sie, als sie die beiden Komponenten in alkoholischer Lösung mit starker Salzsäure zusammenbrachten.

Die Angaben von Fries und Kann über die Eigenschaften des Phenols und seiner Acetylverbindung stimmen mit den oben gemachten überein.

Für die Entstehung derartiger Diphenylmethanderivate bei der Lederer-Manasseschen Reaktion ist indessen die Art des Condensationsmittels nicht allein maßgebend, sondern in noch höherem Grade die Natur des Phenols. Wie bis jetzt aus  $\beta$ -Naphthol nach dieser Methode nur Dioxydinaphthylmethan und kein Oxyalkohol gewonnen worden ist, so gibt es auch einkernige Phenole, die sich ebenso verhalten.

Unter den von mir untersuchten Phenolen steht in dieser Beziehung das *vic. m*-Xylenol obenan, das sich ja auch durch andere Eigentümlichkeiten auszeichnet<sup>3)</sup>. Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus diesem Phenol und Formaldehyd unter Anwendung von Natronlauge oder schwächeren Basen — die Wirkung von Neutralsalzen wurde nicht geprüft — den *p*-Oxymesitylalkohol zu gewinnen, sondern stets entstand das 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dioxy-diphenylmethan,



<sup>1)</sup> Vergl. z. B. diese Berichte **37**, 1470 [1904].

<sup>2)</sup> Kann, Inaug.-Diss., Marburg 1905, S. 22.

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte **38**, 226 [1905].

In quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit erhält man die Verbindung, wenn man 1 Teil Xylenol mit dem doppelten Gewicht 10-prozentiger Natronlauge und ebensoviel 40-prozentiger Formaldehydlösung 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse dar, die nach dem Waschen und Trocknen scharf und konstant bei 175° schmilzt.

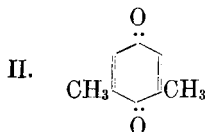
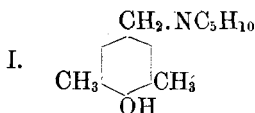
Die Substanz krystallisiert in farblosen, glasglänzenden Nadeln, wenn man sie in wenig heißem Methylalkohol auflöst, heißes Wasser bis zur Trübung hinzusetzt und dann die Lösung langsam erkalten läßt. Von Benzol, Toluol, Chloroform und Eisessig wird der Körper in der Hitze leicht aufgenommen; schwer von Ligroin und Petroläther.

0.1491 g Sbst.: 0.4346 g CO<sub>2</sub>, 0.1078 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.7, H 7.8.  
Gef. » 79.5, » 8.0.

Die gleiche Verbindung wurde gelegentlich erhalten, als das *p*-Oxymesityl-piperidin (I) mit verdünnter Natronlauge gekocht wurde.

Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig entsteht das von Noelting und Baumann<sup>1)</sup> beschriebene Xylochinon (II) vom Schmp. 72°.



Die Diacetylverbindung des Tetramethyldioxydiphenylmethans schmilzt bei 142°. Feine, farblose Nadelchen aus Methylalkohol. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Methylalkohol, etwas leichter in Äthylalkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform.

0.1478 g Sbst.: 0.4010 g CO<sub>2</sub>, 0.1013 g H<sub>2</sub>O. — 0.1296 g Sbst.: 0.3538 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O.

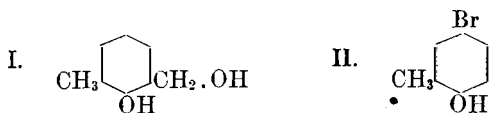
C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.1, H 7.1.  
Gef. » 74.0, 74.4, » 7.6, 6.9.

#### Ausbleiben der Lederer-Manasseschen Reaktion.

Führt in den besprochenen Fällen die Lederer-Manassesche Reaktion nicht zu den erwarteten normalen Produkten, so bleibt sie in anderen Fällen ganz aus. Dies wurde zuerst bei Versuchen beobachtet, bei denen die gleichzeitige Entstehung isomerer Phenolalkohole verhindert werden sollte. Man hoffte beispielsweise, das nur schwer

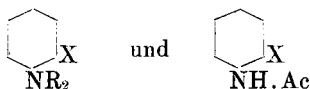
<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1151 [1885].

in reinem Zustande erhältliche *o*-Homosaligenin (I) leichter gewinnen zu können, wenn man Formaldehyd erst mit *p*-Brom-*o*-kresol (II)



kondensierte und dann das Reaktionsprodukt reduzierte. Trotz vielfacher Versuche gelang es jedoch nicht, eine Umsetzung des gebromten Phenols mit dem Formaldehyd zu erzielen, und ähnliche Erfahrungen wurden mit anderen halogenisierten und nitrierten Phenolen gemacht.

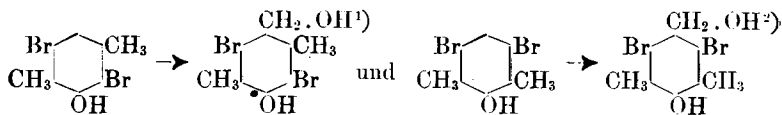
Das Ausbleiben der Reaktion in diesem und analogen Fällen ist etwas überraschend und läßt sich nicht unter dem beliebten Begriff der sterischen Hinderung unterbringen. Man kennt allerdings zahlreiche Beispiele dafür, daß z. B. orthosubstituierte tertiäre Amine und Säureamide:



trotz unbesetzter Parastellung eine Reihe sonst glatt verlaufender Reaktionen, wie Nitrosierung, Verkuppelung mit Diazoverbindungen usw., entweder gar nicht oder nur schwer einzugehen vermögen, und hat angenommen, daß dem Eintritt des Substituenten eine Addition vorausgeht, die durch den orthoständigen Substituenten erschwert oder verhindert wird. Aber diese Erklärung läßt sich auf den vorliegenden Fall nicht übertragen, da hier für einen Anlagerungsprozeß nur das mit Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom und sein Nachbar in Betracht kämen, eine »sterische Hinderung« durch das in Meta- und Parastellung befindliche Bromatom also schwerlich konstruiert werden kann. Auch wird die Reaktion nicht wie bei den angeführten Amidderivaten durch jeden beliebigen Substituenten verhindert, sondern nur durch bestimmte; denn beispielsweise läßt sich das jenem Bromkresol analog konstituierte *as.m*-Xylenol ohne jede Schwierigkeit mit Formaldehyd kondensieren.

Es scheint sich somit um eine spezifisch chemische Wirkung der Halogene und der Nitrogruppe zu handeln. Ob diese allen »negativen« Substituenten zukommt und auf diese beschränkt ist, läßt sich zur Zeit nicht sagen, da noch kein genügend umfangreiches, systematisch gesammeltes und gründlich geprüftes Beobachtungsmaterial vorliegt. Auch darf nicht übersehen werden, daß manche Phenol-

alkohole nach der Lederer-Manasseschen Reaktion aus bromhaltigen Phenolen mit größter Leichtigkeit gewonnen werden können, denn die Reaktionen:



verlaufen so gut wie quantitativ<sup>3)</sup>.

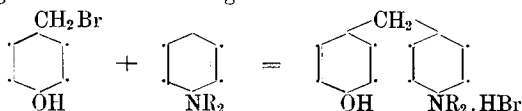
#### Bildung von mehrwertigen Alkoholen.

Während die Entstehung von Dialdehyden aus einwertigen Phenolen bei der Reimerschen Synthese nur verhältnismäßig schwierig erfolgt, bilden sich die entsprechenden zweiwertigen Alkohole nach der Lederer-Manasseschen Methode aus manchen einfachen Phe-

<sup>1)</sup> Auwers und Baum, diese Berichte **29**, 2345 [1896].

<sup>2)</sup> Auwers und Traun, diese Berichte **32**, 3315 [1899].

<sup>3)</sup> Einem ähnlichen reaktionshindernden Einfluß eines Halogenatoms bin ich gelegentlich der Untersuchungen über die Kondensation von Oxybenzylbromiden mit Dimethylanilin und analogen Basen (Ann. d. Chem. **334**, 264 [1904]) begegnet. Während im allgemeinen die Reaktion:



sofort eintritt und in wenigen Augenblicken das Diphenylmethanderivat in quantitativer Ausbeute liefert, kann man, wie Hr. Dr. Strecker fand, *o*-Bromdimethylanilin und Dibrom-*p*-oxypseudocumylbromid wochenlang in benzolischer Lösung zusammen stehen lassen oder tagelang unter Rückfluß kochen, ohne daß eine Umsetzung bemerkbar wird. *o*- und *p*-Dimethyltoluidin reagieren dagegen mit Oxybenzylbromiden in normaler Weise, wenn auch die Kondensation etwas langsamer vor sich geht, als bei dem nicht substituierten Dimethylanilin, Diäthylanilin usw.

Das noch nicht bekannte *o*-Bromdimethylanilin wurde für jenen Versuch durch 20-stündiges Kochen eines Gemisches von 17 g *o*-Bromanilin, 37 g Soda, 430 ccm Wasser und 50 g Jodmethyl dargestellt. Durch die Reaktionsflüssigkeit leitete man Wasserdampf, befreite das übergegangene Basengemisch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid von sekundärem Amin, trieb das übrig gebliebene *o*-Bromdimethylanilin abermals mit Wasserdampf über und rektifizierte es nach dem Trocknen mit Ätzkali im Vakuum.

Wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl. Sdp<sub>14</sub>. 107–108°.

0.2064 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 757 mm). — 0.1033 g Sbst.: 0.0982 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NBr. Ber. N 7.0, Br 40.0.

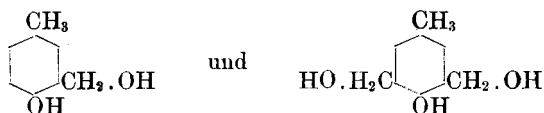
Gef. » 7.1, » 40.5.

nolen so leicht, daß es auffällt, diese Erscheinung in der Literatur nicht erwähnt zu finden.

Allerdings hat Manasse<sup>1)</sup> bei Anwendung eines Überschusses von Formaldehyd aus Guajacol einen Alkohol erhalten, der noch 1 Mol.-Gew. Formaldehyd gebunden enthielt. Da jedoch durch Erhitzen oder durch Behandeln mit wäßrigem Alkohol aus dieser Verbindung Vanillinalkohol erhalten wurde, kann in der Substanz kein Glykol vorliegen<sup>2)</sup>.

Anders verhält sich ein analog zusammengesetztes Produkt, das nach den Versuchen des gleichen Forschers<sup>3)</sup> aus *o*-Oxychinolin entsteht; doch macht in diesem Falle die Konstitution des Ausgangsmaterials die Bildung eines zweiwertigen Alkohols nicht gerade wahrscheinlich<sup>4)</sup>.

Soweit meine Untersuchungen reichen, läßt sich von allen bekannteren Phenolen das *p*-Kresol am leichtesten in einen einheitlichen zweiwertigen Alkohol überführen, da aus dieser Substanz nur die beiden Verbindungen



gebildet werden können. Auch wenn man auf 1 Mol.-Gew. Kresol nur 1 Mol.-Gew. Formaldehyd anwendet, entsteht der Dialkohol in reichlicher Menge, gleichgültig, ob man 1-prozentige, 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-prozentige oder 5-prozentige Natronlauge verwendet, oder das Gemisch kürzere oder längere Zeit in der Kälte oder bei gelinder Wärme stehen läßt. Natürlich bleibt eine entsprechende Menge Kresol unverändert, und man erhält daher beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung ein Gemenge der drei Verbindungen.

Eine leidliche Trennung läßt sich erzielen, wenn man das Reaktionsgemisch zunächst mehrfach mit Äther digeriert; in Lösung gehen Kresol und Monoalkohol, während der in Äther fast unlösliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 2411 [1894].

<sup>2)</sup> Um einen ähnlichen Stoff scheint es sich bei dem Präparat des D. R.-P. Nr. 157553 (Friedländer **7**, 607 [1903]) zu handeln, das Henschke durch Einwirkung überschüssigen Formaldehyds auf Phenol in Gegenwart von Natronlauge erhielt.

<sup>3)</sup> A. a. O. und diese Berichte **35**, 3846 [1902].

<sup>4)</sup> Die Darstellung hochmolekularer Oxydialkohole des Benzols und ihrer Anhydroverbindungen durch Kochen von *p*-Phenolsulfosäure mit Formaldehyd und Salzsäure gehört nicht hierher. Vergl. D. R.-P. Nr. 101 191 von C. Goldschmidt (Friedländer **5**, 722 [1898]).



Dialkohol zurückbleibt und nun durch Umkrystallisieren aus heißem Essigester leicht gereinigt werden kann. Den ätherischen Auszug dunstet man ein und verreibt den krystallinischen Rückstand mit kaltem Chloroform; jetzt löst sich nur das Kresol, und durch mehrfache Krystallisation des Rückstandes aus siedendem Chloroform kann man das reine *p*-Homosaligenin gewinnen.

Diese Verbindung schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben von Schotten<sup>1)</sup> und Manasse (a. a. O.) bei 105°.

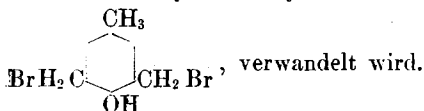
Als einziges Reaktionsprodukt gewinnt man den Dialkohol, das *o,o*-Dimethylol-*p*-kresol, in vorzüglicher Ausbeute, wenn man die alkalische Lösung des *p*-Kresols mit reichlich 2 Mol.-Gew. Formaldehyd versetzt, das Gemisch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt, den Alkohol durch Kohlendioxyd oder verdünnte Essigsäure ausfällt und schließlich aus Essigester umkrystallisiert.

Der Körper bildet glänzende Krystalle vom Schmp. 133—134° und ist daher offenbar identisch mit der bei 133° schmelzenden Verbindung, die bereits Lederer aus *p*-Kresol und Formaldehyd erhielt, jedoch für ein Isomeres des Homosaligenins vom Schmp. 105° hielt. (Vergl. die Anmerkung 2 auf S. 2524.) Mit Eisenchlorid gibt die Substanz in wäßriger oder alkoholischer Lösung wie alle *o*-Phenolalkohole eine starke blaue Färbung.

0.1864 g Sbst.: 0.4393 g CO<sub>2</sub>, 0.1248 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.3, H 7.1.  
Gef. » 64.3<sup>2)</sup>, 64.3, » 7.2<sup>2)</sup>, 7.5.

Daß die Substanz wirklich zweimal die Gruppe .CH<sub>2</sub>.OH im Molekül enthält und nicht etwa ein lockeres Anlagerungsprodukt von Formaldehyd an den einwertigen Alkohol darstellt, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Bromwasserstoff, durch den sie glatt in das *vic.* Oxy-mesitylendibromid (2<sup>1</sup>.6<sup>1</sup>-Dibrom-mesitol-1),



Man kann die Reaktion in der Kälte oder auf dem Wasserbade durchführen. Rasch und bequem erhält man das Bromid, wenn man in eine kalte Lösung von 10 g des Alkohols in 30 ccm Eisessig ohne zu kühlen Bromwasserstoff bis zur Sättigung — etwa 10 Minuten — einleitet und die reichlich abgeschiedenen Krystalle aus Ligroin um-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **11**, 785 [1878].

<sup>2)</sup> Von der ersten, bereits vor 10 Jahren ausgeführten Analyse sind die Originalzahlen nicht mehr vorhanden.

krystallisiert. Ohne die Mutterlaugen aufzuarbeiten, gewinnt man so etwa 90 % der Theorie an reinem Produkt.

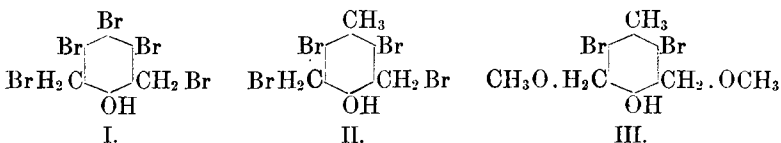
Seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 116—117°. In der Kälte leicht löslich in Äther, Eisessig und Essigester, schwer in Ligroin, sehr schwer in Petroläther.

0.1304 g Sbst.: 0.1672 g AgBr.

$C_9H_{10}OBr_2$ . Ber. Br 54.4. Gef. Br 54.6.

Bemerkenswert ist das Verhalten dieses Körpers bei weiterer Bromierung.

Wie Anselmino und ich<sup>1)</sup> gefunden haben, wird durch feuchtes Brom aus Phenolen Methyl in *p*-Stellung abgespalten und durch Brom ersetzt, während *o*- und *m*-ständige Seitenketten nicht verdrängt werden. Man wollte nach dieser Methode die Verbindung I darstellen



und ließ zu diesem Zweck mehrere Portionen von je 2 g des beschriebenen Bromids, die zuvor mit Wasser verrieben waren, in je 10 ccm Brom gelöst über Nacht stehen. In allen Fällen hinterblieb nach dem Abblasen des Broms eine krystallinische Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin konstant bei 152—152.5° schmolz.

Kleine, weiße, verfilzte Nadelchen. Unlöslich in wäbrigem Alkali. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, mäßig in heißem Ligroin.

0.1392 g Sbst.: 0.2307 g AgBr. — 0.1013 g Sbst.: 0.1681 g AgBr. —  
0.1013 g Sbst.: 0.1687 g AgBr.

$C_9H_8OBr_4$ . Ber. Br 70.8. Gef. Br 70.5, 70.6, 70.9.

Die Analysen lassen erkennen, daß unter den eingehaltenen Bedingungen keine Seitenkette abgespalten worden ist, sondern lediglich zwei weitere Bromatome in das Molekül eingetreten sind, also das Dibrom-*vic*-oxymesitylenbromid (II) (3.5.2<sup>1</sup>.6<sup>1</sup>-Tetrabrommesitol-1) gebildet worden ist.

Bewiesen wurde dies auch dadurch, daß bei 5 Minuten langem Kochen der Substanz mit Methylalkohol die Verbindung III entstand.

0.1082 g Sbst.: 0.1151 g AgBr.

$C_{11}H_{14}O_3Br_2$ . Ber. Br 45.2. Gef. Br 45.3.

Seidenglänzende, weiße Nadelchen vom Schmp. 63—64°. Schon in der Kälte leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, desgleichen in Laugen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 3587 [1899].

Wie bei ähnlichen widerstandsfähigen Phenolen wurden daher gleiche Gemische von Dibromid, Brom und wenig Wasser einen Tag lang unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Wieder hinterblieb nach dem Eindunsten ein fester Rückstand, doch lag der Schmelzpunkt der aus Ligroin umkrystallisierten Substanz diesmal bei 179—181.5°.

Wider Erwarten stimmten die Analysen von diesem Körper nicht auf die Formel  $C_8H_5OBr_5$ , sondern auf die kohlenstoffärmere  $C_7H_3OBr_5$ .

0.1030 g Sbst.: 0.1927 g AgBr. — 0.1018 g Sbst.: 0.1900 g AgBr.

$C_8H_5OBr_5$ . Ber. Br 77.4.

$C_7H_3OBr_5$ . » » 79.5. Gef. Br 79.6, 79.5.

Es blieb daher nur die Möglichkeit übrig, daß die Verbindung kein Xylenol-, sondern ein Kresolderivat sei, und in der Tat ergab der direkte Vergleich ihre Identität mit dem Tetrabrom-*p*-oxybenzylbromid, das nach Zincke und Wiederhold<sup>1)</sup> bei 182° schmilzt.

Im stärksten Gegensatz zu der oben erwähnten, an etwa einem Dutzend Phenolen festgestellten Regel sind also im vorliegenden Falle die beiden *o*-ständigen Seitenketten abgespalten worden, während die *p*-ständige erhalten geblieben ist.

Während die Umsetzung von *p*-Kresol und Formaldehyd ein einfacher, glatter Prozeß ist, kann die Lederer-Manassesche Reaktion bei anderen Phenolen, in denen gleichzeitig *o*- und *p*-ständige Wasserstoffatome vorhanden sind, einen recht verwickelten Verlauf nehmen. In manchen Fällen, wie beim *p*-Xylenol, überwiegt allerdings die Neigung zur Bildung von *p*-Phenolalkoholen derart, daß so gut wie ausschließlich dieses eine der beiden möglichen Isomeren gebildet wird. Aus anderen Phenolen, in denen auch in *o*-Stellung Substitution verhältnismäßig leicht erfolgt, erhält man dagegen nicht nur ein Gemisch der beiden einwertigen Alkohole, sondern es treten daneben auch ein oder zwei Dialkohole auf. Und wenn man berücksichtigt, daß, wie oben gezeigt, auch Derivate des Diphenylmethans zu den Reaktionsprodukten gehören können, so nimmt es nicht wunder, daß nicht selten komplizierte ölige und harzige Gemische entstehen, aus denen man nur mit Mühe den einen oder anderen Bestandteil in reinem Zustand isolieren kann.

Als Beispiel für einen solchen Fall diene das Verhalten des symm. *m*-Xylenols gegen Formaldehyd und Natronlauge, das etwas eingehender, wenn auch keineswegs erschöpfend, untersucht worden ist.

Zur Verwendung kamen bei den Versuchen äquimolekulare Mengen Xylenol (12 g) und Formaldehyd (7.4 g 40-prozentige Lösung),

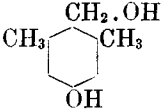
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 320, 212 [1902].

die in 100 ccm 5-prozentiger Natronlauge 3—5 Tage bei Zimmer-temperatur stehen blieben. Es schied sich regelmäßig ein geringer Bodensatz aus, der abfiltriert, aber nicht näher untersucht wurde. Aus dem klaren, mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Filtrat fällte man unter Umrühren und starker Kühlung das Reaktionsprodukt durch Kohlendioxyd oder verdünnte Essigsäure. Es stellte regelmäßig eine schmierige, weiße Masse dar, die stark nach Xylenol roch. Beim Verreiben mit kaltem Äther wurde sie fest und konnte nun aus Essigester umkrystallisiert werden. Doch durfte bei den ersten Krystallisationen die Lösung nur sehr gelinde erwärmt werden, da das noch unreine Produkt sich sonst zersetzte. Erst wenn der Körper mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr gab, konnte ohne Gefahr stärker erhitzt werden. In der Folge erwies es sich als zweckmäßiger, das Rohprodukt mehrfach mit Äther zu verreiben und erst, wenn die Blaufärbung mit Eisenchlorid nicht mehr eintrat, aus siedendem Essigester umzukrystallisieren.

Auch auf Grund ihrer größeren Löslichkeit in Wasser konnte die Substanz von den anderen Produkten getrennt werden. Man verdünnte zu diesem Zweck das alkalische Filtrat mit ungefähr der vierfachen Menge Wasser und sättigte unter Kühlung mit Kohlendioxyd. Goß man jetzt von der ausgefällten Schmiere, die an den Wandungen des Gefäßes haftete, ab und salzte die klare Lösung mit Kochsalz oder Ammoniumsulfat aus, so schied sich ein fester, weißer Niederschlag ab, der leicht durch Äther und Essigester von geringen Mengen der mit Eisenchlorid reagierenden Substanz befreit werden konnte.

Weitere Mengen des Hauptproduktes ließen sich bei dem ersten Verfahren gewinnen, wenn man das wäßrige Filtrat vom ersten Niederschlag gleichfalls aussalzte, sowie ferner die ätherischen Extrakte eindunstete und die Rückstände erneut mit wenig Äther verrieb oder mit warmem Benzol auszog.

Diese Substanz, von der man im günstigsten Falle etwa 50 %, meist jedoch nur 30—40 % von der Menge des angewandten Xylenols erhielt, erwies sich bei der Analyse als ein Monoalkohol und ist, da er mit Eisenchlorid keine Färbung gibt, als der *p*-Oxy-hemellithyl-

alkohol (*o,o*-Dimethyl-*p*-oxybenzylalkohol), , aufzu-

fassen <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ein direkter Beweis für die Konstitution des Körpers ergibt sich aus dem chemischen Verhalten seines Bromierungsproduktes; vergl. Ann. d. Chem. **344**, 271 ff. [1906].

0.1449 g Sbst.: 0.3772 g CO<sub>2</sub>, 0.1070 g H<sub>2</sub>O. — 0.1260 g Sbst.: 0.3277 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.1, H 7.9.  
Gef. » 71.0, 70.9, » 8.2, 8.2.

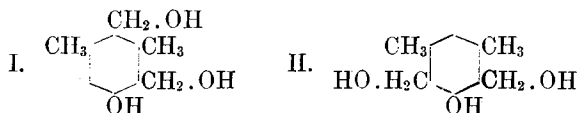
Der Körper krystallisiert aus Essigester in langen, weichen, seidenglänzenden Nadeln, aus wäßrigem Aceton in derben, rhombischen Tafeln. In Äther und Chloroform ist er sehr schwer löslich, fast gar nicht in Ligroin und Benzol, ziemlich leicht in warmem Wasser, leicht in Aceton. Er schmilzt scharf und konstant bei 174—175°.

Das Nebenprodukt, das durch Eisenchlorid blau gefärbt wird, findet sich mit anderen Substanzen in den ätherischen Auszügen, die man bei der Reinigung des Hauptproduktes erhält. Durch Eindunsten solcher Auszüge, Verreiben des Rückstandes mit Äther, abermaliges Eindunsten des neuen Auszuges, Wiederverreiben mit Äther und so fort, gelang es, eine kleine Menge dieses Körpers abzutrennen, die schließlich durch Krystallisation aus viel siedendem Benzol gereinigt wurde.

Diese Verbindung, die glasglänzende Prismen und Blättchen bildete, begann bei 133° unter Zersetzung zu schmelzen, war bei 138° klar geschmolzen, löste sich im allgemeinen leichter als der Alkohol vom Schmp. 174—175°, wurde aber von Alkohol nur schwer aufgenommen.

0.1535 g Sbst.: 0.3701 g CO<sub>2</sub>, 0.1031 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.9, H 7.7.  
Gef. » 65.8, » 7.5.

Die Analyse beweist, daß der Körper einen Dialkohol des symm. *m*-Xylenols darstellt. Da in diesem Phenol das *p*-ständige Wasserstoffatom leichter durch den Methylolrest ersetzt wird als die *o*-ständigen, dürfte von den beiden möglichen Formeln



die erstere mehr Wahrscheinlichkeit besitzen.

Löste man die schmierigen Rückstände, die bei der Darstellung dieses Glykols hinterblieben, in absolutem Äther und fügte tropfenweise Benzol oder Ligroin hinzu, so fiel eine gelbliche Substanz aus, die sich in heißem Benzol löste und beim Erkalten flockig wieder abschied. Aus ihrer Lösung in verdünnten Laugen wurde sie durch Kohlendioxyd gallertartig gefällt; der Schmelzpunkt war nicht scharf und lag ungefähr bei 190°.

Um den Körper, der den Eindruck eines nicht ganz reinen Diphenylmethanderivates machte, näher zu charakterisieren, behandelte

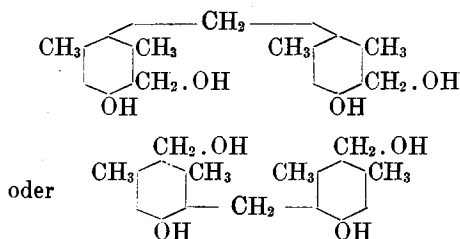
man ihn in kalter chloroformischer Lösung mit Brom. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit hinterblieb ein brauner Rückstand, aus dem durch häufiges Umkrystallisieren aus heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle äußerst feine, farblose, glänzende, sternförmig verwachsene Nadelchen gewonnen wurden, die konstant bei 232—234° schmolzen. In Eisessig löste sich die Substanz schwer, in Ligroin mäßig, leicht in Benzol.

Die vollständige Analyse des Körpers sprach dafür, daß in ihm ein Diphenylmethanderivat von der Formel  $C_6(CH_3)_2 \cdot (CH_2Br) (Br)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6(CH_3)_2 \cdot (CH_2Br) \cdot (Br)(OH)$  vorlag.

0.1603 g Sbst.: 0.2209 g  $CO_2$ , 0.0447 g  $H_2O$ . — 0.1079 g Sbst.: 0.1347 g AgBr.

$C_{19}H_{20}O_2Br_4$ . Ber. C 38.0, H 3.3, Br 53.3.  
Gef. » 37.6, » 3.1, » 53.1.

Daraus ist zu schließen, daß dem ursprünglichen Körper eine der beiden Formeln



zukommt. Da die gelbliche alkoholische Lösung des Phenolalkohols durch Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt wird, dürfte von diesen Formeln die erste vorzuziehen sein.

Mit den drei nachgewiesenen Verbindungen: dem einwertigen und dem zweiwertigen Alkohol, sowie dem Diphenylmethanderivat, ist vermutlich die Zahl der bei der Umsetzung zwischen dem symm. *m*-Xylenol und Formaldehyd entstandenen Produkte noch nicht erschöpft, doch war es nicht möglich, weitere Substanzen in reinem Zustand zu isolieren.

Ein Teil der vorstehenden Angaben ist den Arbeiten der HHrn. F. Jescheck und Th. Markovits entnommen; andere verdanke ich der Mitarbeit meiner früheren Assistenten, der HHrn. DDr. C. Röever und O. Schröter.

Greifswald, Chemisches Institut.