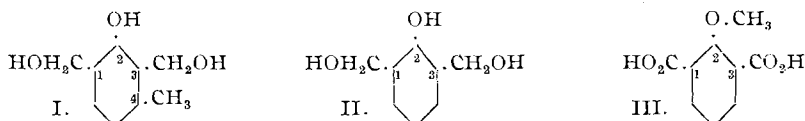


274. Fritz Seebach: Über die Isolierung von Phenol-dialkoholen aus Reaktionsgemischen.

[Aus d. wissenschaftl. Laborat. d. Bakelite-Gesellschaft, Erkner b. Berlin.]
(Eingegangen am 7. Juli 1939.)

Vor einiger Zeit wurde beim Kondensieren mit *m*-Kresol und Formaldehyd in Gegenwart von Magnesiumoxyd als Katalysator die Beobachtung gemacht, daß dabei eine ungewöhnliche, ganz unerwartet hohe Wärmeentwicklung auftrat. Die Kondensationswärme war so groß, daß die Temperatur von selbst im Laufe einer Stunde bis auf 80° anstieg. Die Reaktion nahm aber auch in anderer Beziehung einen unerwarteten Verlauf, da anstelle der erwarteten Harzbildung nach einigen Stunden eine kräftige Krystallisation einsetzte. Der krystallisierende Körper konnte als Magnesiumverbindung eines bisher noch nicht beschriebenen Kondensationsproduktes aus *m*-Kresol und Formaldehyd identifiziert werden. Dieses Produkt ließ sich aus der Magnesiumverbindung, die sich durch eine vollkommene Unlöslichkeit in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln auszeichnete, durch Säuren krystallinisch abscheiden und dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach einen *m*-Kresol-dialkohol, das 1'.2.3'-Trioxy-1.3.4-trimethyl-benzol, vorstellen (I). Wenigstens konnte das analoge Kondensationsprodukt, das daraufhin nach Kenntnis der Sachlage beim *m*-Kresol auf ähnlichem Wege aus Phenol hergestellt wurde, einwandfrei als 1'.2.3'-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol (II) identifiziert werden, da sich dieser Phenoldialkohol nach Methylierung des phenolischen Hydroxyls durch Oxydation mit Permanganat in die bekannte 2-Methoxyisophthalsäure (III) überführen ließ, wodurch bewiesen ist, daß die beiden Alkoholgruppen in *o*-Stellung zum phenolischen Hydroxyl stehen.



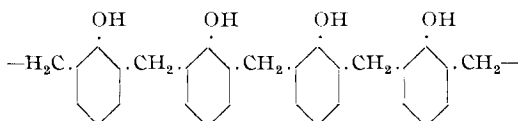
Während nun, wie beschrieben, die Magnesiumverbindung des *m*-Kresol-dialkohols sehr schnell aus dem Reaktionsgemisch auskrystallisierte, war die Abscheidung der Magnesiumverbindung des Phenol-dialkohols erst nach ein bis zwei Wochen vollständig. In beiden Fällen besitzen die Magnesiumverbindungen merkwürdige Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, so daß der Versuch, sie umzukrystallisieren, bisher zu keinem Erfolg geführt hat. Sie mußten so, wie sie auskrystallisierten, zur Analyse verwendet werden und konnten nur durch intensives Auswaschen mit Wasser oder Alkohol so gut wie möglich gereinigt werden.

Es zeigte sich, daß auch andere Metalloxyde bzw. Metalle fähig sind, mit diesen Diorthophenolalkoholen krystallinische Verbindungen zu bilden. So erhält man bei der Kondensation von Phenol mit Formaldehyd ein der Magnesiumverbindung analoges Bleisalz und ein Mangansalz. Das Mangansalz bildet feine intensive braune Nadeln. Es hat den Anschein, als ob das Mangan darin in dreiwertiger Form vorliegt. Das entsprechende Bleisalz ist farblos und besteht aus feinsten Nadeln.

Die Abscheidung der beiden oben beschriebenen Dialkohole I und II aus ihren Magnesiumverbindungen gelingt sehr einfach durch Anrühren der Magnesiumverbindung mit Wasser und Zugabe von verd. Salzsäure. Der

Dialkohol aus Phenol (II) ist ein verhältnismäßig unempfindlicher Körper und verträgt auch einen beträchtlichen Säureüberschuß bei der Ausfällung. Während das entsprechende *m*-Kresol-Derivat (I) gegen Säure außerordentlich empfindlich ist und damit sofort verharzt und aushärtet, ließ sich II auch aus der Magnesiumverbindung durch Übergießen mit Eisessig krystallinisch erhalten. Diese Arbeitsweise war bei I unmöglich, weil eine unkontrollierbare Weiterkondensation einsetzte.

Der Phenoldialkohol aus Phenol (II) vom Schmp. 145° läßt sich sehr leicht aus Wasser oder Eisessig umkrystallisieren. Mit Eisenchloridlösung gibt er nach Art der Phenole eine intensive Blaufärbung. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt oder beim Aufkochen seiner wäßrigen Lösung mit Säure (HCl) tritt augenblicklich Erstarrung (Härtung) ein infolge einer Kondensationsreaktion, bei der die einzelnen Moleküle unter Abspaltung von Formaldehyd ungefähr in folgender Form verknüpft werden dürften:



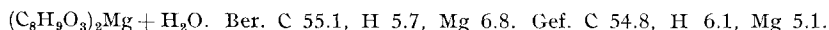
Durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid entsteht aus dem 1',2,3'-Trioxy-1,3-dimethyl-benzol ein Triacetat vom Schmp. 87°, das in weißen Nadeln krystallisiert und keine Eisenchloridreaktion mehr gibt. Mit Natronlauge läßt sich das Triacetat quantitativ verseifen.

Beschreibung der Versuche.

Verbindung zwischen Phenoldialkohol aus Phenol (II) und Magnesiumoxyd.

Die Verbindung, die wahrscheinlich aus einer Vereinigung von 2 Mol. Phenoldialkohol mit 1 Mol. Magnesiumoxyd besteht, entsteht, wenn beispielsweise 750 Tle. Phenol (flüssig), 1000 Tle. 30-proz. Formaldehyd und 80 Tle. Magnesiumoxyd kalt gerührt werden. Die Masse ist wegen des fein verteilten Magnesiumoxyds undurchsichtig; nach 2—3 Tagen wird sie unter zunehmender Auflösung des Magnesiumoxyds durchscheinend; dann kann sie von unveränderten Magnesiumoxydresten abgesaugt werden und beginnt nach 8—14 Tagen in derben Nadeln zu krystallisieren. Der allmählich entstandene Krystallkuchen wird mit dem gleichen Volumen denaturiertem Alkohol versetzt und durch Filtration oder Zentrifugieren in Krystallisat und Flüssigkeit getrennt. Da sich die Verbindung infolge ihrer Unlöslichkeit in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren läßt, wird ein Teil derselben mehrmals mit reinem Alkohol angerührt und filtriert oder zentrifugiert.

Die Elementaranalyse der Magnesiumverbindung, bei der ein Schmelzpunkt nicht gefunden werden konnte, macht es wahrscheinlich, daß 1 Mol. Magnesiumoxyd mit 2 Mol. Phenol-dialkohol in Reaktion getreten ist. Sie enthält noch 1 Mol. Krystallwasser.



Woher der zu niedrige Mg-Wert kommt, konnte nicht festgestellt werden. Mehrere Bestimmungen nach verschiedenen Methoden ergaben übereinstimmend den Wert 5.1.

1'.2.3'-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol (II).

Die Abscheidung des Phenoldialkohols aus der Magnesiumverbindung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Am besten trägt man die Magnesiumverbindung in die doppelte Gewichtsmenge Eisessig ein. Es bildet sich Magnesiumacetat, das in Lösung bleibt, und freier Dialkohol, der nach 24 Stdn. auskrystallisiert. Zur Reinigung werden 15 g Dialkohol in 110 ccm Eisessig auf dem Wasserbad bei 90° gelöst. Die Ausbeute an getrocknetem Krystallinat beträgt 12 g. Man kann auch Wasser zum Umkrystallisieren nehmen, beispielsweise werden 2 g Dialkohol in 20 ccm Wasser heiß gelöst. Beim Erkalten erfolgt schnelle Krystallisation. Die p_{H} -Werte der Mutterlauge liegen bei 4,2, ein Wert, der sich bei wiederholten Umkrystallisationen mit Wasser nicht ändert.

Triacetat $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$.

20 g Dialkohol werden mit 300 g Essigsäure-anhydrid und 15 Tropfen konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Eisessig und Essigsäure-anhydrid werden bis 150° abdestilliert und das gebildete Triacetat aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 87°. Die Verseifung mit n_{10} -alkohol. Natronlauge bestätigt die Anwesenheit von drei Acetatresten im Molekül.

0.3720 ccm Triacetat verbr. 38.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, ber. 39.8 ccm.

0.3032 ccm Triacetat verbr. 32 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, ber. 32.5 ccm.

0.3342 ccm Triacetat verbr. 36 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, ber. 34.4 ccm.

2-Oxy-isophthalsäure (III).

1 g Dialkohol wird in 20 ccm reinem Alkohol gelöst. Durch Einleiten von Diazomethan wird die phenolische Hydroxylgruppe methyliert und darauf der Alkohol im Vak. weggenommen. Mit Dimethylsulfat kann eine Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppe nicht erreicht werden; das Methylierungsprodukt zeigt mit Eisenchlorid immer noch Blaufärbung. Vielleicht kann diese Erscheinung einer erschweren Methylierung mit Dimethylsulfat auf sterische Hinderung durch die beiden benachbarten Alkoholgruppen erklärt werden. Der Rückstand wird mit 100 ccm Wasser unter Erwärmen in einen $1\frac{1}{2}$ l Weithalskolben gespült. Unter Einleiten von Kohlensäure und Benutzung eines Rührwerkes läßt man im Verlauf von 20 Min. 250 ccm Wasser zutropfen, welches 4 g Kaliumpermanganat gelöst enthält. Nach vollendeter Oxydation wird zur Entfernung des Mangan-dioxyd-hydrats SO_2 eingeleitet. In einer Porzellanschale wird auf dem Wasserbad bis auf 35 ccm eingedampft und dann mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die gebildete 2-Methoxy-isophthalsäure krystallisiert über Nacht aus. Schmp. 209 und 211°, nach Beilstein 216°.

Verbindung zwischen Phenol-dialkohol aus *m*-Kresol (I) und Magnesiumoxyd.

Führt man den gleichen Versuch statt mit Phenol mit *m*-Kresol aus, so bemerkt man, daß die Kondensationsreaktion bedeutend intensiver als beim Phenol verläuft. Es werden 700 Tle. *m*-Kresol, 950 Tle. 30-proz. Formaldehyd und 35 Tle. Magnesiumoxyd gerührt. Die Wärmeentwicklung ist in kurzer Zeit beträchtlich und steigt im Laufe von $\frac{5}{4}$ Stdn. auf 70—80° an. Darauf geht die Temperatur zurück. Will man ein von unverändertem Magnesiumoxyd freies Krystallinat erhalten, so muß die Reaktionsmasse in diesem Augenblick abgesaugt werden. Die Krystallisation der Verbindung des gebildeten Dialkohols mit Magnesiumoxyd beginnt

dann unverzüglich und ist zumeist nach 24 Stdn. vollkommen. Die Masse wird abgeschleudert und mit Alkohol gewaschen. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann der Verbindung die Formel $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zuerkannt werden.

$\text{MgC}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Ber. C 54.8, H 6.6, Mg 6.1. Gef. C 55.4, H 7.6, Mg 5.5.

Man kann die Wärmeentwicklung auch durch Abkühlung unterdrücken, man kann auch die obige Mischung mit Alkohol verdünnen. Stets wird man das gleiche Produkt erhalten. Auffällig ist die starke Wärmeentwicklung beim *m*-Kresol und das schnelle Auskrystallisieren der Magnesiumverbindung, während beim Phenol keine oder nur eine sehr geringe Wärmeentwicklung (3—5° Temperaturerhöhung über die Umgebung) beobachtet wird. Dazu kommt die verhältnismäßig lange Zeit, bis die Magnesiumverbindung beim Phenol-Versuch auskrystallisiert.

1'.2.3'-Trioxy-1.3.4-trimethyl-benzol (II).

Man befeuchtet die Magnesiumverbindung mit der 3- bis 4-fachen Menge Wasser und gibt soviel 10-proz. Salzsäure zu, daß noch etwas Magnesiumsalz unverändert bleibt. Es entsteht eine annähernd klare Lösung vom pH 7.2. Zu dieser fügt man soviel Kochsalz, daß etwas ungelöst bleibt, und stellt über Nacht auf Eis. Durch das Kochsalz werden harzige Produkte ausgesalzen, die am nächsten Tag abfiltriert werden. Zum klaren Filtrat gibt man einige Körnchen kryst. Oxalsäure, worauf reichliche Krystallisation von II eintritt. Ein passendes Mittel zur Umkrystallisation konnte nicht ausfindig gemacht werden. Der Körper wird mit einer Mischung von 75 Tln. Wasser und 25 Tln. Methylalkohol überschichtet und auf einem kleinen Filter abgesaugt. Bei 113—118° tritt Schmelzen und sofortiges Aushärten des Körpers ein. Er ist in Wasser und Benzol unlöslich, in Spuren löslich in Essigester, außerordentlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Suspensiert man etwas Dialkohol in Wasser und gibt etwas Eisenchlorid zu, so tritt Blaufärbung ein.

275. Vlado Prelog und Rativoj Seiwerth: Über die Konstitution des sogenannten Norlupinans B.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. techn. Fakultät, Universität Zagreb, Jugoslawien.]
(Eingegangen am 15. Juli 1939.)

Clemo und Ramage¹⁾ erhielten durch die Clemmensesche Reduktion des 1-Keto-norlupinans (I) eine Base $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$, die mit dem nach anderen Methoden — und auch aus demselben Ausgangsmaterial nach Wolff-Kishner — dargestellten 1-Aza-bicyclo-[0.4.4]-decan (Norlupinan A, II) isomer war und nannten sie Norlupinan B. Die englischen Forscher glaubten aus mehreren Gründen, daß es sich um eine *cis-trans*-Isomerie, ähnlich wie bei Dekalin, handelte und sie versuchten, diese Annahmen durch Versuche zu stützen²⁾. Die drei Valenzen des Stickstoffs sollten in dem spannungslosen System der stereoisomeren Norlupinane eine sehr stabile räumliche Anordnung besitzen,

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 437.

²⁾ Clemo, Metcalfe u. Raper, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1429; Clemo, Cook u. Raper, ebenda **1938**, 1183, 1318.