

### 63. Richard Wegler und Kurt Faber: Über die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd in Gegenwart von Säure.

(Experimentell mitbearbeitet von E. Regel.)

[Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Werk Leverkusen.]

(Eingegangen am 7. März 1949.)

Aus 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol entsteht bei saurer Kondensation mit Formaldehyd 2.2'-Dioxy-5.5'-dimethyl-3.3'-bis-cyclohexyldibenzyläther, aus 2.4-Bis-*tert.*-butyl-phenol unter ähnlichen Bedingungen 2-Oxy-3.5-bis-*tert.*-butyl-phenylcarbinol. Damit sind Oxyphenylcarbinole als Zwischenglieder bei der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd nachgewiesen.

Die Chemie der Novolake scheint in ihren wesentlichen Zügen abgeschlossen. Methylenbrücken sind die Zwischenglieder der Harzbausteine. Zahlreiche Arbeiten haben diese erstmalig durch M. Koebner<sup>1)</sup> experimentell sicher begründete Ansicht bestätigt<sup>2)</sup>. Bei dieser Kondensation wurden die als Zwischenprodukte angenommenen Oxyphenylcarbinole oft gesucht, aber bis heute höchstens auf Grund einer charakteristischen Farbreaktion nachgewiesen<sup>3)</sup>. E. Ziegler<sup>4)</sup> schließt aus der leichten Umwandlung der Phenolalkohole in die entsprechenden Oxybenzylchloride und deren leicht verlaufende Kondensation mit Phenolen ebenfalls auf ein zwischenzeitliches Auftreten der Phenolalkohole. Ziegler hält auch Dioxydibenzyläther als Zwischenprodukte einer vorsichtigen sauren Härtung von Phenolalkoholen für möglich und G. Zigeuner und E. Ziegler<sup>5)</sup> konnten aus 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol durch Erwärmen mit 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzylchlorid den entsprechenden Dibenzyläther darstellen.

Bei einfachen reaktionsfähigen Phenolen ist die Isolierung eines Phenolalkohols aus saurer Lösung unwahrscheinlich. K. Hultsch<sup>6)</sup> geht sogar soweit, daß er eine Zwischenbildung überhaupt verneint und eine chinonmethid-ähnliche Zwischenstufe, die in einer Ausweichreaktion zum Phenolalkohol führen kann, annimmt. Der Widerspruch zwischen der Annahme von Oxybenzylchloriden und der Formulierung von Hultsch ist aber nur scheinbar und verschwindet, wenn man die Reaktion der Oxybenzylchloride als Kryptoneinreaktion betrachtet.

Scheinen die Verhältnisse bei der sauren Kondensation von besonders reaktionsfähigen Phenolen mit Formaldehyd einigermaßen einfach zu liegen, so zeigen doch solche Phenole, die größere Alkylsubstituenten tragen, ein etwas abweichendes Verhalten, worauf der eine von uns (W.) jüngst hingewiesen hat<sup>7)</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß schon das technisch wichtige *p-tert.*-Butylphenol bei vorsichtiger saurer Kondensation mit Formaldehyd Harze ergibt, welche Äthergruppen enthalten. Noch ausgeprägter war dies der Fall beim

<sup>1)</sup> Angew. Chem. **46**, 251 [1933].

<sup>2)</sup> N. J. L. Megson, Trans. Faraday Soc. **32**, 336 [1936] (C. 1936 II, 3078); A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 126 [1939]; J. B. Niederl u. I. W. Ruderman, Journ. Amer. chem. Soc. **67**, 1176 [1945]; E. Ziegler, Österr. Chem.-Ztg. **49**, 92 [1948] u. a.

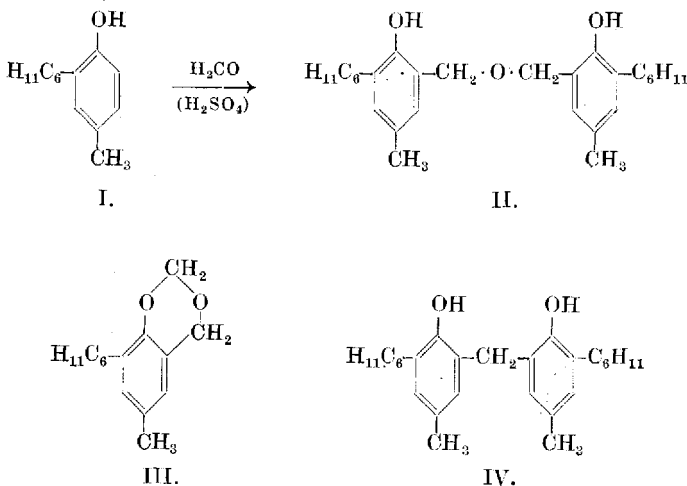
<sup>3)</sup> L. H. Backeland, Ind. engin. Chem. **4**, 737 [1912]; H. v. Euler u. S. v. Kispéczy, Ztschr. physik. Chem. **189**, 109 [1941]. <sup>4)</sup> Monatsh. Chem. **78**, 334 [1948]; **79**, 142 [1948].

<sup>5)</sup> Monatsh. Chem. **79**, 100 [1948]. <sup>6)</sup> Angew. Chem. [A] **60**, 182 [1948].

<sup>7)</sup> R. Wegler, Angew. Chem. [A] **60**, 94 [1948].

Isomerengemisch aus 2-Methyl-6-cyclohexyl- und 2-Methyl-4-cyclohexyl-phenol, also Phenolen mit nur einer reaktionsfähigen Stelle. Hierbei wurden bei saurer Kondensation mit Formaldehyd Produkte erhalten, die für den Äther stimmende Analysenwerte ergeben; doch konnten die Reaktionsprodukte nicht kristallisiert erhalten werden.

Als wir jetzt aus reinstem *p*-Kresol und Cyclohexanol mittels Schwefelsäure das reine 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol (I) darstellten und dieses in Gegenwart von etwas Schwefelsäure mit Formaldehyd erhitzten, konnte aus dem Kondensat in guter Ausbeute 2.2'-Dioxy-5.5'-dimethyl-3.3'-dicyclohexyldibenzyläther (II) in kristallisierter Form isoliert werden. Das Vorliegen des Äthers wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigt. Der Schmelzpunkt von 169° erreicht nicht ganz den von Hultzsch<sup>8)</sup> mit 172.5° angegebenen Wert; das Diacetat aus dem Äther ergibt aber ebenfalls die richtigen Analysenwerte.



Als wir einen zweiten Ansatz nicht durch Krystallisation, sondern durch eine Destillation im Hochvakuum aufarbeiteten, wurden Zwischenfraktionen mit einem höheren Sauerstoffgehalt als er dem Ausgangsphenol entspricht, erhalten. Da der nach Zerewitinoff bestimmte Hydroxygehalt aber wesentlich zu niedrig lag (<50%), nehmen wir an, daß ein cyclisches Acetal (III) vorliegt. Solche cyclischen Acetale wurden von verschiedener Seite<sup>9)</sup> aus Phenolen, die durch Halogen- oder Nitrogruppen substituiert sind, hergestellt, scheinen aber nach den vorliegenden Ergebnissen auch bei Phenolen, die in ihrer Reaktionsfähigkeit durch große Alkylreste gehemmt sind, aufzutreten. Daß schon einfache Chlorsubstitution bei zusätzlicher Alkylsubstitution die Bildung cyclischer Acetale bedingt, zeigten wir vor kurzem<sup>7)</sup>.

In der Fraktion des cyclischen Acetals fand sich auch noch etwas 2.2'-Dioxy-5.5'-dimethyl-3.3'-dicyclohexyl-diphenylmethan (IV). Diese Verbindung wurde aus der Fraktion 230–250°/0.3 Torr in größerer Menge erhalten. Ihre Identität wurde durch Analyse und Bestimmung des Schmelzpunktes, der mit dem von Hultzsch<sup>8)</sup> angegebenen fast übereinstimmt, sichergestellt; auch das Diacetat zeigte den in der Literatur<sup>8)</sup> angegebenen Schmelzpunkt. Der Dibenzyläther II konnte durch Destillation nicht erhalten werden.

<sup>8)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 159, 155 [1942].

<sup>9)</sup> W. Borsche u. A. D. Berkhout, A. 330, 82 [1904]; E. Ziegler u. I. Simmler, B. 74, 1871 [1941]; C. A. Buehler u. Mitarb., Journ. org. Chem. 6, 902 [1941].

Es liegt aber sicher primär nicht nur die Diphenylmethanverbindung IV bzw. das cyclische Acetal III vor, da die Verbindungen über einen sehr breiten Temperaturbereich und nur bei sehr starker Überhitzung überdestillierten. Eine sekundäre Zersetzung des Äthers ist bei den notwendigen hohen Destillationstemperaturen – im Metallbad 300° und mehr – nicht verwunderlich. Auf eine solche Veränderung deuten auch die harzartigen Destillationsrückstände hin, die wohl über zunächst gebildetes Chinonmethid aus dem Äther entstanden sind.

Etwas anders verhielt sich 2-Methyl-4-cyclohexyl-phenol bei der sauren Formaldehyd-Kondensation. Da wir aber die Ausgangsverbindung in Bezug auf die mögliche Anwesenheit des Stellungsisomeren 2-Methyl-6-cyclohexyl-phenols nicht für sicher einheitlich hielten, verwandten wir weniger Sorgfalt auf diese Untersuchung. In gleicher Weise wie I mit Formaldehyd kondensiert, konnten wir neben vielen nicht krystallisierenden Fraktionen nur eine Verbindung vom Schmp. 153.5–155.5° isolieren, die die Analysenwerte des Diphenylmethan-Derivates zeigte und wohl mit einer von Hultzsch<sup>8)</sup> isolierten Verbindung vom Schmp. 157° identisch ist, für die er ohne Konstitutionsangabe die Formel  $C_{30}H_{40}O_2$  angibt. Die hochsiedenden Fraktionen der Destillation zeigten durchweg das Vorliegen von Diphenylmethan-Derivaten an. Lediglich aus der letzten Fraktion konnte eine Verbindung vom Schmp. 140–143° erhalten werden, die mit der direkt durch Krystallisation erhaltenen identisch ist, aber noch nicht ganz rein war.

Auf der Suche nach disubstituierten Phenolen mit Alkylresten in *o*- und *p*-Stellung, welche die Kondensation womöglich noch stärker behindern, untersuchten wir das Verhalten des 2,4-Bis-*tert.*-butyl-phenols (V). Für solche Phenole haben G. H. Stillson, D. W. Sawyer und Ch. K. Hunt<sup>10)</sup> die starke Behinderung der Phenolgruppe festgestellt, die im Falle des Tris-*tert.*-butyl-phenols soweit führt, daß das Vorliegen der freien Oxygruppe nur noch sehr schwer (z. B. nach Zerewitinoff) nachzuweisen ist, weshalb diese Verbindung lange Zeit als Äther angesehen wurde<sup>11)</sup>. Ein aus reinem *p-tert.*-Butyl-phenol und Isobutylen dargestelltes, reines Bis-*tert.*-butyl-phenol (V) wurde mit Formaldehyd in saurer Lösung bei 95° kondensiert und das Reaktionsprodukt, nachdem in einigen Ansätzen nur kleine Mengen der Diphenylmethanverbindung VI aus dem Kondensat auskrystallisierten, im Hochvakuum destilliert. Hierbei entstand als Hauptprodukt eine gut krystallisierende Verbindung vom Sdp.<sub>0.5</sub> 107–110°.

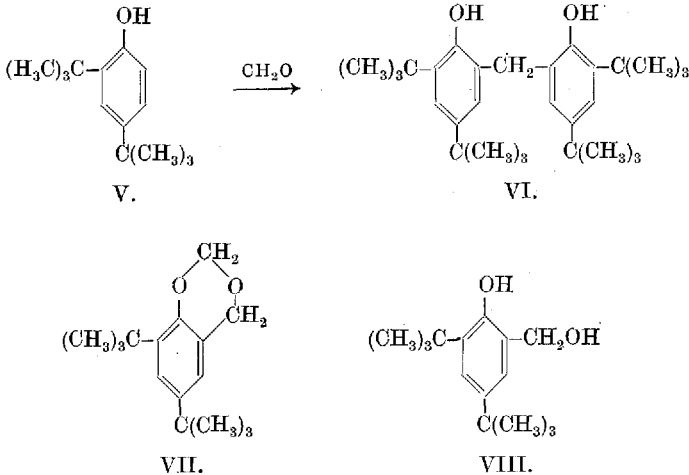
Der niedrige Siedepunkt, das gefundene Molekulargewicht und die Analysenwerte ließen das cyclische Acetal VII vermuten. Die Bestimmung des Hydroxygehaltes nach Zerewitinoff, und – was in diesem Falle überraschend war – auch die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin ergaben jedoch einwandfrei das Vorliegen von 2 Oxygruppen. Wir glauben daher mit großer Sicherheit annehmen zu dürfen, daß der Alkohol VIII vorliegt.

Damit stimmt auch überein, daß diese Verbindung, wenn man sie für einige Minuten auf 180° erhitzt, unter Zersetzung (Gasblasen) in ein nicht mehr

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **67**, 303 [1945].

<sup>11)</sup> Interessant ist, daß solche Phenole mit „abgeschirmter“ Oxygruppe keinerlei baktericide Eigenschaften aufweisen. Diesbezügliche Prüfungsergebnisse verdanken wir Fr. Dr. Brömmelhués, Bakteriologisches Institut der Farbenfabriken Bayer, Werk Wuppertal-Elberfeld.

krystallisierendes Produkt, das wir aber noch nicht näher untersucht haben, übergang. Bei der Hochvakuumdestillation des Formaldehyd-Kondensates von V



konnte neben VIII wohl das Diphenylmethan-Derivat VI gewonnen werden, nicht aber der entsprechende Dibenzyläther. In den letzten Fraktionen traten deutlich sichtbare Zersetzungen auf, wie die Entstehung von Paraformaldehyd zeigte. Der Prenolalkohol VIII konnte bei den verschiedensten Versuchen auch ohne Anwendung eines Formaldehydüberschusses isoliert werden, was seine hohe Beständigkeit selbst in saurer Lösung in Gegenwart von unverändertem Phenol V unterstreicht.

Ob die geringe Reaktionsfähigkeit der Oxygruppe in V im Zusammenhang mit der Beständigkeit von VIII steht, können wir z. Zt. nicht entscheiden. Wir glauben aber, daß die Auffindung von Phenolalkoholen aus Phenolen mit größeren Alkylresten bei der sauren Kondensation allgemein zu erwarten ist und daß die Bildung des Carbinols eine der Reaktionen ist, die bei der Novolakbildung aus solchen Alkylphenolen, vielleicht neben der Bildung cyclischer Acetale, der Molekülvergrößerung begrenzend im Wege steht. Andererseits mag eine solche Methyloxygruppe denjenigen Novolaken, die sicher zusätzlich noch Äthergruppen enthalten, eine geringe Härte verleihen, wie sie mitunter beobachtet wird.

#### Beschreibung der Versuche.

2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-3,3'-dicyclohexyl-dibenzyläther (II): 20 g 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol (I), 30 cem 30-proz. Formaldehyd-Lösung und 1.5 cem konz. Schwefelsäure werden 2 Stdn. bei 98–100° lebhaft gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 cem Leichtbenzin versetzt und säurefrei gewaschen. Beim Stehenlassen der kurz mit Natriumsulfat getrockneten Benzinschicht scheiden sich in einigen Tagen 4.2 g Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren (2mal aus Essigester + Leichtbenzin, 1 mal aus Benzol + Cyclohexan) bei 156–158° schmelzen. Nach weiteren Krystallisationen

(2mal aus Cyclohexan, 1mal aus Essigester + Cyclohexan) steigt der Schmelzpunkt auf 168.5–169°. Hultzsch<sup>8)</sup> gibt den Schmp. 172.5° an. Die Verbindung ist in wäbr. Natronlauge unlöslich, löst sich aber in Claisen-Lauge<sup>12)</sup> auf.

$C_{28}H_{38}O_3$  (422.6) Ber. C 79.57 H 9.07 O 11.36

Gef. C 79.60, 79.75 H 9.35, 9.30 O 11.37, 11.60<sup>13)</sup> Mol.-Gew. 490 ± 10<sup>0/0</sup>

Das Diacetat wurde dargestellt durch Erhitzen von II mit Essigsäureanhydrid in Pyridin; nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methanol Schmp. 107–108°.

$C_{32}H_{42}O_5$  (506.7) Ber. O 15.79 Gef. O 15.82.

2.2'-Dioxy-5.5'-dimethyl-3.3'-dicyclohexyl-diphenylmethan (IV): 72 g 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol (I) werden mit 110 ccm 30-proz. Formaldehyd-Lösung und 5.0 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. bei 98–100° gerührt. Das wie oben in Leichtbenzin aufgenommene und gut ausgewaschene Reaktionsprodukt wird nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. destilliert:

Fraktion 1: Sdp.<sub>0.4</sub> 92–120°, 26.6 g (Ausgangsprodukt) (Sdp. des reinen 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenols 110<sup>0/0</sup> 0.2 Torr.).

Fraktion 2: Sdp.<sub>0.3</sub> 127–188°, 9.3 g. Diese Fraktion wird bei nochmaliger Destillation in folgende Teile zerlegt:

a) Sdp.<sub>0.2</sub> 100–125°, 5.80 g (Ausgangsprodukt).

b) Sdp.<sub>0.2</sub> 125–145°, 2.3 g (Hauptmenge bei 135<sup>0/0</sup> 0.2 Torr); zum großen Teil in Claisen-Lauge<sup>12)</sup> unlöslich.

Cyclisches Acetal III  $C_{16}H_{20}O_2$  (232.1) Ber. C 77.55 H 8.68 O 13.77 akt. H 0.00<sup>0/0</sup>.

Diphenylmethan-Deriv. IV  $C_{27}H_{36}O_2$  (392.6) Ber. C 82.59 H 9.25 O 8.16 akt. H 0.51<sup>0/0</sup>.

4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol  $C_{13}H_{18}O$  (190.3)

Ber. C 82.05 H 9.54 O 8.41 akt. H 0.52<sup>0/0</sup>

Gef. C 80.33 H 9.64 O 10.70 akt. H 0.20<sup>0/0</sup>, 0.18<sup>0/0</sup>.

Es handelt sich also um eine wesentlich sauerstoffreichere Verbindung als das Ausgangsphenol, das hier z. Tl. noch vorliegt. Aus der Zerewitinoff-Bestimmung ist zu entnehmen, daß mindestens ein Teil der Substanz als cyclisches Acetal III vorliegt.

c) Rückstand 0.90 g. Beim Verreiben mit Leichtbenzin erhält man daraus in geringer Menge Krystalle vom Schmp. 130–131°, die mit den aus den folgenden Fraktionen erhaltenen Krystallen vom Schmp. 132–133° keine Schmp.-Erniedrigung geben.

Fraktion 3: Sdp.<sub>0.3</sub> 202–230°, 8.17 g. Beim Verreiben mit Leichtbenzin erhielt man daraus 0.65 g Krystalle vom Schmp. 124–125°. Der Misch-Schmp. mit 2.2'-Dioxy-5.5'-dimethyl-3.3'-dicyclohexyl-dibenzyläther (II) vom Schmp. 168.5–169° lag bei 120–124°. Die Krystalle wurden gemeinsam mit den aus der folgenden Fraktion erhaltenen verarbeitet.

Fraktion 4: Sdp.<sub>0.3</sub> 230–250° 6.78 g. Beim Verreiben mit Leichtbenzin erhielt man daraus 1.75 g Krystalle vom Schmp. 129–131°. Der Misch-Schmp. mit II lag bei 120–127°, der Misch-Schmp. mit den Krystallen aus der Fraktion 3 bei 127–129°. Die aus beiden Fraktionen erhaltenen Krystalle wurden bis zur Schmelzpunkt Konstanz aus Cyclohexan, oder sehr wenig *n*-Butanol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt bis auf 132–133° stieg. Hultzsch<sup>8)</sup> gibt den Schmp. 134° an.

$C_{27}H_{36}O_2$  (392.6) Ber. C 82.59 H 9.25 O 8.16 Gef. C 82.65 H 9.15 O 8.06.

Das Diacetat wurde dargestellt durch Erhitzen von IV mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Es schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester + Leichtbenzin oder Cyclohexan bei 155.5–157°; Hultzsch<sup>8)</sup> gibt den Schmp. 158° an.

Fraktion 5, Rückstand: 6.78 g, braunes glasartiges Harz, das nicht weiter untersucht wurde.

2.2'-Dioxy-3.3'-dimethyl-5.5'-dicyclohexyl-diphenylmethan: 20 g 2-Methyl-4-cyclohexyl-phenol (nicht isomerenrein), 30 ccm 30-proz. Formaldehyd-Lösung und 1.5 ccm konz. Schwefelsäure werden 3 Stdn. bei 98° gerührt. Nach der wie bei den vorstehend beschriebenen Ansätzen durchgeführten Aufarbeitung scheiden sich aus der Benzinlösung 2.8 g Krystalle aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester bis zur Schmp.-Konstanz bei 153.5–155.5° schmelzen; ab 151° färbt sich die Substanz gelb.

$C_{27}H_{36}O_2$  (392.6) Ber. C 82.59 H 9.35 O 8.16 akt. H 0.51

Gef. C 82.91 H 9.26 O 8.31 akt. H 0.52.

<sup>12)</sup> 35 g KOH, 25 g H<sub>2</sub>O, mit Methanol auf 100 ccm auffüllen (A. 418, 96 [1919]).

<sup>13)</sup> O-Bestimmung nach J. Unterzaucher, B. 73, 391 [1940].

Dieser Stoff ist vielleicht identisch mit einem von Hultzsch<sup>8)</sup> erhaltenen vom Schmp. 157°, für den er die Formel  $C_{30}H_{40}O_2$  annimmt, ohne eine Konstitution vorzuschlagen. Vielleicht hatte Hultzsch in dem von ihm beschriebenen Diphenylmethan-Derivat vom Schmp. 106–108° das Isomere (4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-3.3'-dicyclohexyl-diphenylmethan) in Händen.

Bei der Aufarbeitung eines weiteren Ansatzes (50 g 2-Methyl-4-cyclohexyl-phenol, nicht isomerenrein, 90 cem 30-proz. Formaldehyd-Lösung, 6,0 cem konz. Schwefelsäure, 1 Stde. bei 100° gerührt) durch Destillation wurden erhalten:

Fraktion 1: Sdp.<sub>12</sub> 170–180°, 5,0 g (Ausgangsprodukt).

Fraktion 2: Sdp.<sub>0,2</sub> bis 130°, 0,2 g (Ausgangsprodukt).

Fraktion 3: Sdp.<sub>0,2</sub> 139–200°, 2,3 g Gef. C 81.05 H 9.70 O 8.80 akt. H 0.46, 0.47%.

Fraktion 4: Sdp.<sub>0,2</sub> 204–252°, 2,7 g Gef. C 82.25 H 9.19 O 8.31 akt. H 0.45, 0.46%.

Beim Verreiben eines Teiles des Destillates mit Leichtbenzin wurden 0,2 g Krystalle vom Schmp. 140–143° erhalten. Der Misch-Schmp. mit 2.2'-Dioxy-3.3'-dimethyl-5.5'-dicyclohexyl-diphenylmethan lag bei 142–149°. Die Verbindungen waren also identisch.

Fraktion 5: Rückstand, Gef. C 82.65 H 8.94 O 8.60 akt. Wasserstoff 0.52%.

2.4-Bis-*tert.*-butyl-phenol (V)<sup>14)</sup>: Die Darstellung erfolgte aus *p-tert.*-Butyl-phenol und Isobutylen i. Ggw. von etwas Schwefelsäure nach Stillson, Sawyer und Hunt<sup>10)</sup>. Nach dem Waschen mit verd. Lauge zur Entfernung von noch vorhandenem *tert.*-Butyl-phenol wurde das Produkt durch sorgfältige Destillation mittels einer mit Siebdraht ringen gefüllten Kolonne i. Hochvak. gereinigt; Sdp.<sub>14</sub> 136° bzw. Sdp.<sub>0,3</sub> 93°. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Leichtbenzin 54–56°.

$C_{14}H_{22}O$  (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 O 7.75 Gef. C 81.21 H 10.77 O 7.86.

Kondensation von 2.4-Bis-*tert.*-butyl-phenol mit Formaldehyd. a) 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetra-*tert.*-butyl-diphenylmethan (VI): 20 g 2.4-Bis-*tert.*-butyl-phenol, 30 cem 30-proz. Formaldehyd-Lösung und 1,5 cem konz. Schwefelsäure werden 3 Stdn. unter gutem Rühren auf 95–100° erwärmt. Das Kondensationsprodukt wird in Petroläther aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren krystallisieren 8 g einer bei 145.5–146° schmelzenden Verbindung aus, die mehrfach aus Leichtbenzin umkrystallisiert wird.

$C_{20}H_{44}O_2$  (424.6) Ber. C 82.02 H 10.45 Gef. C 81.95 H 10.50.

Bei einer Kondensation mit nur 0.25 cem konz. Schwefelsäure wurde ebenfalls die Verbindung  $C_{20}H_{44}O_2$  erhalten.

Eine gleichartige Kondensation wurde ausgeführt mit 20 g 2.4-Bis-*tert.*-butyl-phenol, 60 cem 30-proz. Formaldehyd-Lösung und 0.5 cem konz. Schwefelsäure. Es krystallisierten 3–4 g der Verbindung  $C_{20}H_{44}O_2$  vom Schmp. 145.5° aus.

b) 2-Oxy-3.5-bis-*tert.*-butyl-benzylalkohol (VII): 50 g 2.4-Bis-*tert.*-butyl-phenol (V), 60 cem 30-proz. Formaldehyd-Lösung und 1.25 cem konz. Schwefelsäure werden wie oben kondensiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt i. Hochvak. destilliert:

1.) Sdp.<sub>0,5</sub> 107–110° 2.4-Bis-*tert.*-butyl-phenol, 27 g,

2.) Sdp.<sub>0,7</sub> 118–125° (Hauptmenge bei 125°), 7 g. Die Substanz krystallisiert sofort. Aus Leichtbenzin erhält man Krystalle vom Schmp. 98–99°.

$C_{15}H_{24}O_2$  (236.4) Ber. C 76.22 H 10.24 O 13.54 OH 14.4

Gef. C 76.22 H 10.25 O 13.66 OH 14.3, 14.2 Mol.-Gew. 270 ± 10 (in Campher).

3.) Sdp.<sub>0,8</sub> 188°, 3,5 g; aus dieser Fraktion wurde trotz des hohen Siedepunktes wiederum z. Tl. die Verbindung vom Schmp. 98–99° erhalten.

4.) Sdp.<sub>0,8</sub> 188–195°, 3 g viscoses Öl; aus Leichtbenzin Krystalle, die unscharf bei 128–135° schmelzen.

<sup>14)</sup> Dieses und die folgenden Präparate sind von E. Regel experimentell bearbeitet.