

sitzen und führte die Lösung in einen zweiten Kolben über. In die klare Lösung wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz Stickoxydul eingeleitet. Anschließend wurde das Stickoxydul mit Stickstoff verdrängt und die Lösung erst mit 30 ccm Methanol und dann mit 100 ccm Wasser versetzt. Die wäßrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers blieben 3 g feine, weiße Nadeln zurück, die aus Benzol umkristallisiert wurden und bei 133° schmolzen. Aus der Petrolätherschicht wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

1. Frakt.: 2 g Propylbenzol, Sdp.₁₂ 52–56°, n_D 1.4939,

2. Frakt.: 2.7 g Propylbenzol, Sdp.₁₂ 56–60°, n_D 1.4950,

3. Frakt.: 2.8 g Phenylpropylchlorid, Sdp.₁₂ 97–98°, n_D 1.5202.

Der Rückstand bestand aus 20 g eines schwach gelben Öles (n_D 1.5550), vermutlich einer Mischung von Diphenylhexan und Hydrazinverbindungen.

248. Hermann Kämmerer und Max Grossmann*): Zur Darstellung von Oxymethylphenolen durch hydrierende Dehalogenierung kernhalogener Oxymethylphenole

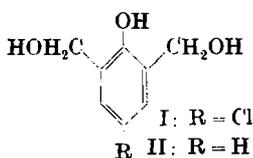
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz]
(Eingegangen am 9. Oktober 1953)

Es wird die Darstellung von Oxymethylphenolen, als „Phenolalkohole“ bekannt, durch hydrierende Dehalogenierung entsprechender kernhalogener Oxymethylphenole beschrieben. Die Dimethylenäthergruppe in 1.1'-Dioxy-dibenzyläther bleibt bei dem beschriebenen Hydrierverfahren mindestens in einem Ausmaß von 60–80% ungespalten.

Die Oxymethylierung der Phenole mit Formaldehyd liefert häufig Gemische von Oxymethylphenolen, die präparativ nur mühsam zu trennen sind¹⁾. Manche Oxymethylphenole bilden sich dabei in so geringen Mengen, daß eine Isolierung aussichtslos erscheint. Deshalb haben S. R. Finn und J. W. G. Musty²⁾ z. B. 2.6-Di-oxymethylphenol (II) aus dem aus *p*-Chlor-phenol in guter Ausbeute zugänglichen 4-Chlor-2.6-di-oxymethylphenol (I) durch Dehalogenierung mit Raney-Legierung (Ni/Al, 50:50) und überschüssiger Natronlauge dargestellt.

Dabei wirkt der aus der Raney-Legierung durch die Natronlauge in Freiheit gesetzte Wasserstoff hydrierend.

Wenn man statt der Nickel-Aluminium-Legierung aktives Raney-Nickel³⁾ verwendet und der wasserstoffgesättigten, methanolischen Lösung des kernhalogenierten Oxymethylphenols nur so viel Base zugibt, wie zur Neutralisierung des bei der Hydrierung frei werdenden Halogenwasserstoffs nötig ist, und schließlich die Reaktion in Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur



*) M. Grossmann, Dissertat. Mainz, 1953.

¹⁾ Vergl. z. B. J. Reese, Chem. Ber. 86, 979 [1953].

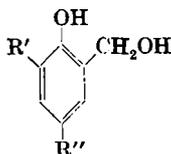
²⁾ J. appl. Chem. 2, 88 [1952].

³⁾ Wir sind der Firma Degussa, Frankfurt a. M., für die Überlassung des Raney-Nickels zu Dank verpflichtet.

durchführt, so läßt sich bei der Darstellung von II die Reinausbeute auf 65 % steigern. Dieses Verfahren ist bei der Darstellung von Oxymethylphenolen allgemein anwendbar, wie Tafel I zeigt.

Tafel I. Durch hydrierende Dehalogenierung dargestellte Verbindungen

Ausgangs- verbindung	Dargestellt nach	Oxymethyl- phenol	Ausbeute %	Schmelzpunkt	
				a) gefunden (unkorr.)	b) Literatur
I	M. Weiler u. K. Berres ⁴⁾	II	65	a) 98 ^{0 5)} b) 101 ^{0 6)}	
III	A. Zinke u. E. Ziegler ⁷⁾	IV	65	a) 83.5–84 ⁰ b) 83.5–84 ^{0 8)}	
V	E. Ziegler, H. Meralla u. J. Simmler ⁹⁾	IV	72	a) 83.5–84 ⁰ b) 83.5–84 ^{0 8)}	
VI	F. Hanus ¹⁰⁾	VII	28	a) 93.5–94 ⁰ b) 96 ^{0 8)}	
VIII	J. Reese ¹⁾	IX	Rohausbeute 81	a) 94 ⁰ b) 96 ^{0 1)}	
X	S. R. Finn u. G. J. Lewis ¹¹⁾	XI	73	a) 147 ⁰ b) 147 ^{0 11)}	
XII	A. Zinke u. E. Ziegler ⁷⁾	XIII	Rohausbeute 81	a) 120 ^{0 12)} b) 122–123 ^{0 13)}	



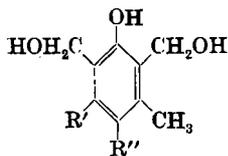
III: R' = R'' = Cl

IV: R' = R'' = H

V: R' = R'' = Br

VI: R' = Cl, R'' = CH₂OH

VII: R' = H, R'' = CH₂OH

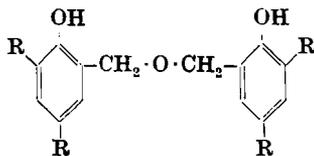


VIII: R' = H, R'' = Cl

IX: R' = R'' = H

X: R' = CH₃, R'' = Cl

XI: R' = CH₃, R'' = H



XII: R = Cl

XIII: R = H

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 510447 (C 1931 I, 2115).

⁵⁾ Mit einer Vergleichsprobe von Herrn Dr. J. Reese (vergl. Fußn. 1) keine Schmelzpunkts-Erniedrigung; ebenso papierchromatographisch einheitlich.

⁶⁾ J. Reese, *Angew. Chem.* **64**, 399 [1952]. ⁷⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **74**, 1729 [1941].

⁸⁾ M. M. Sprung u. M. T. Gladstone, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2907 [1949].

⁹⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 664 [1943]. ¹⁰⁾ *J. prakt. Chem.* **158**, 254 [1941].

¹¹⁾ *J. appl. Chem.* **1**, 524 [1951]. ¹²⁾ Nach einmaligem Umkristallisieren mit Wasser.

¹³⁾ E. Ziegler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **74**, 841 [1941].

Die Rohausbeuten betragen 70–95%, so daß sich die Ausbeuten an schmelzpunktreinen Verbindungen vermutlich steigern lassen. Die Mischschmelzpunkte mit Vergleichsproben zeigten keine Erniedrigungen.

Die quantitative Verfolgung des Wasserstoffverbrauchs ergab, daß unter gleichen Bedingungen V schneller als III, VI schneller als I und VIII schneller als X hydriert werden. Überraschend ist die Stabilität der Dibenzyläthergruppe im Gegensatz zu den bekannten Erfahrungen, die sich bei der Hydrierung mit Raney-Nickel¹⁴⁾ ergeben.

Beschreibung der Versuche

Die von uns verwendete Hydrierapparatur erlaubte 1. die Sättigung der Lösungen mit Wasserstoff vor Beginn der Hydrierung, 2. konnte man nach der Wasserstoffsättigung unter Ausschluß der Luft die methanolische Lösung der zu dehalogenierenden Verbindung zum Raney-Nickel zulaufen lassen, das mit Methanol in einer Schüttelente vorgelegt war. Die Hydrierung zeigte die Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff für ein Gramm-Atom Halogen. Tafel 2 gibt die Reaktionsbedingungen zur Dehalogenierung der angeführten Verbindungen.

Tafel 2. Reaktionsbedingungen zur Dehalogenierung der in Tafel 1 angeführten Verbindungen

Verbindung	a) Raney-Nickel (g) b) Methanol (ccm) ¹⁵⁾	a) Temperatur b) Druck (Torr)	Hydrierzeit (Min.)	Reaktionsprodukt, umkristallisiert in
11.3 g (I)	a) 9 b) 160	a) 21° b) 757	120	II, Chloroform
6.0 g (III)	a) 10 b) 77	a) 21° b) 763	140	IV, 1.2-Dichlor- äthan
9.4 g (V)	a) 10 b) 93	a) 19° b) 748	85	—
6.3 g (VI)	a) 5 b) 89	a) 21° b) 741	50	VII, Chloroform- Äthylacetat (2:1)
4.0 g (VIII)	a) 7.5 b) 144	a) 23.5° b) 753	140	IX, Benzol
5.8 g (X)	a) 10 b) 188	a) 21° b) 749	420	XI, Äthylacetat
8.6 g (XII)	a) 12.9 b) 147	a) 22° b) 748	110	XIII, Wasser

¹⁴⁾ Man vergl. z. B. R. Schröter, Neuere Methoden der präp. org. Chemie I, herausgeg. von W. Foerst, 1949, S. 109.

¹⁵⁾ Das Methanol enthielt gerade so viel Kaliumhydroxyd, wie zur Neutralisierung des entstehenden Halogenwasserstoffs notwendig war.