

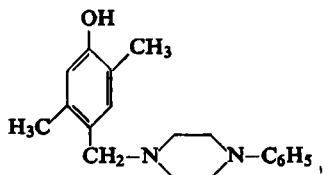
HEINZ SCHLESINGER

Notiz zur Kenntnis der Mannich-Reaktion bei 2.5-Dialkyl-phenolen

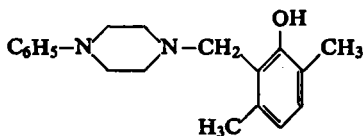
Aus dem Hauptlaboratorium der Kalle AG, Wiesbaden-Biebrich

(Eingegangen am 16. Februar 1962)

Nach Angaben der Literatur¹⁾ kondensieren 2.5-Dialkyl-phenole bei der Mannich-Reaktion nur in *p*-Stellung zur Phenolgruppe. Bei Verwendung von *N*-Phenyl-piperazin als Amin-komponente erhielten wir sowohl *para*- als auch *ortho*-Substitution beim 2.5-Dimethyl-phenol:



I. Schmp. 184–185°



II. Schmp. 133–134°

Die Trennung der beiden isomeren Mannich-Basen I und II gelingt auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Essigester.

Die Konstitution von I und II wurde durch katalytische Hydrierung in Dioxan mittels Cu-Chromoxyd-Katalysators bei ca. 165°/130 at zu den entsprechenden Trimethyl-phenolen bewiesen: I liefert das 2.4.5-Trimethyl-phenol (Schmp. 71–72°), II das 2.3.6-Trimethyl-phenol (Schmp. 63–64°), deren Misch-Schmelzpunkte mit Vergleichspräparaten keine Depression ergaben²⁾. Dadurch ist auch eine einfache Darstellung des bisher nur auf umständlichem Wege³⁾ zugänglichen 2.3.6-Trimethyl-phenols möglich.

Man löst 98 g 2.5-Dimethyl-phenol in 150 ccm Methanol und läßt unter Rühren und Kühlen zunächst 85 ccm 30-proz. Formaldehyd, dann 130 g *N*-Phenyl-piperazin in 70 ccm Methanol zutropfen. Das während 5stdg. Nachrühren abgeschiedene Öl kristallisiert beim Stehenlassen. Der Kristallbrei wird mit 100 ccm Methanol verrieben, abgesaugt (194 g) und aus 1.5 l Essigester umkristallisiert: Ausb. 74 g I (31% d. Th.). Beim Einengen der Essigester-Mutterlauge auf ca. 400 ccm kristallisieren 27 g unreines II aus, das nach Umkristallisieren aus Äthanol 19 g (8% d. Th.) reines II liefert.

$C_{19}H_{24}N_2O$ (296.4) Ber. C 77.00 H 8.16 N 9.45

Gef. I N 9.6

Gef. II C 77.2 H 8.3 N 9.7

¹⁾ Zum Beispiel: Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Bd. XI/1, S. 755, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

²⁾ 2.4.5-Trimethyl-phenol durch Verkothen von diazotiertem 2.4.5-Trimethyl-anilin hergestellt; 2.3.6-Trimethyl-phenol von Aldrich Chemical Comp., Inc., Milwaukee (USA).

³⁾ G. T. MORGAN und A. E. J. PETTET, J. chem. Soc. [London] 1934, 418.