

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität
Graz

Die Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd in alkalischer Lösung

Von **Franz Hanus**

(Eingegangen am 21. April 1940)

Lederer¹⁾ und Manasse²⁾ ist es erstmalig gelungen, bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd in alkalischer Lösung kristallisierte Verbindungen, die Phenolalkohole zu isolieren. Die Bedeutung dieser Reaktion, vor allem im Zusammenhang mit den Phenol-Formaldehyd-Harzen, brachte es mit sich, daß das Verfahren von Lederer und Manasse seither nach verschiedenen Richtungen ausgebaut und untersucht wurde.

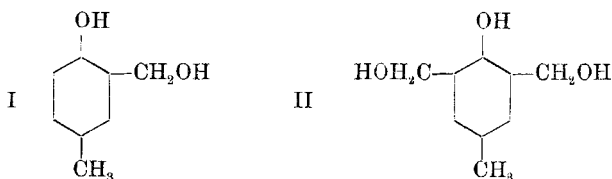
Da die Methylolgruppen in o- und p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe eintreten, erhält man meist Gemische von Mono- und Dialkoholen, bzw. besteht bei Phenol selbst und bei den m-substituierten Phenolen auch die Möglichkeit, daß Trialkohole gebildet werden. Je mehr Verbindungen aber nebeneinander entstehen, desto schwieriger ist die Isolierung kristallisierter Produkte. Aus diesem Grunde ist es auch naheliegend, daß bei den Kresolen der Ablauf dieser Reaktion an der p-Verbindung, die die geringste Anzahl von Möglichkeiten aufweist, bisher eingehender und vor allem mit mehr Erfolg studiert wurde als an der o-Verbindung.

Die Produkte, die p-Kresol bei der alkalischen Kondensation mit Formaldehyd gibt, sind daher schon lange bekannt. Die in den ersten diesbezüglichen Arbeiten^{1,2)} vorhandenen Unklarheiten wurden vor allem durch die exakte Arbeit von

¹⁾ Lederer, J. prakt. Chem. (2) 50, 223 (1894).

²⁾ Manasse, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2409 (1894).

Auwers³⁾ beseitigt, aus der hervorgeht, daß in diesem Falle der Monoalkohol (1,2¹-Dioxy-2,4-dimethyl-benzol I) und der Dialkohol (1,2¹,6¹-Trioxy-2,4,6-trimethyl-benzol II) isoliert werden können.



Anders liegen die Verhältnisse beim o-Kresol. In der Literatur sind nur wenige, zum Teil ungenaue und widersprechende Angaben zu finden. So schreibt Lederer¹⁾, daß er bei der Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd einen Oxymethyl-(1,2)-benzylalkohol erhalten habe, der in Nadeln krystallisiert, bei 40° schmilzt und mit Eisenchlorid eine blaue Färbung gibt. Doch fehlen alle näheren Angaben über Darstellung und Isolierung und die Verbindung ist auch im Beilstein-Handbuch nicht aufgenommen. Andere Angaben enthält eine Patentschrift⁴⁾ von Bayer & Co., die besagt, daß man bei dem Verfahren von Lederer und Manasse aus o-Kresol vorwiegend den Homo-p-oxybenzylalkohol erhält, der aus Chloroform umkrystallisiert bei 87° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe löst. Reyhler⁵⁾ veröffentlicht ein Verfahren, nach welchem er aus p-Kresol, Natrium und Trioxymethylen die beiden oben erwähnten Alkohole erhalten hat und bemerkt, daß er aus o-Kresol ein analoges krystallisiertes Produkt bekommen haben. Da jedoch alle näheren Angaben fehlen, ist diese Literaturstelle im Zusammenhang mit dieser Arbeit ohne Bedeutung.

Die einzige Arbeit, in der Reaktionsprodukte des o-Kresols näher beschrieben sind, ist die von Granger⁶⁾. Er hat den o-Kresoldialkohol (V) und als Nebenprodukt ein Diphenylmethan-derivat erhalten. Zinke⁷⁾, Hanus und Ziegler haben bewiesen,

³⁾ Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2524 (1907).

⁴⁾ Bayer & Co., DRP. 85588; Frdl. 4, 95.

⁵⁾ Reyhler, C. 1908, I, 715.

⁶⁾ Granger, Ind. Engng. Chem. 24, 444 (1932); C. 1932, II, 130.

⁷⁾ Zinke, Hanus u. Ziegler, J. prakt. Chem. (2) 152, 127 (1939).

daß letzteres ein Dioxy-dimethyl-diphenylmethan-dialkohol, und zwar das Bis-(4,5¹-dioxy-3,5-dimethyl-phenyl)-methan (VI) ist. Bezüglich der beiden theoretisch möglichen Monoalkohole schreibt Granger jedoch nur, daß er bei Anwendung äquimolekularer Mengen von o-Kresol und Formaldehyd ein Gemisch von zwei gefärbten öligen Flüssigkeiten erhalten habe und es sich dabei vermutlich um die beiden Monoalkohole handelt. Granger nimmt an, daß die in der oben erwähnten Patentschrift⁴⁾ beschriebene Verbindung kein Monoalkohol, sondern der verhältnismäßig leicht zugängliche Dialkohol war.

Andere Arbeiten über die alkalische Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd sind in der Literatur nicht zu finden. Auch Auwers³⁾ erwähnt in seiner umfangreichen Arbeit über die Reaktion von Lederer und Manasse nur, daß versucht wurde zum schwer erhältlichen o-Kresolmonoalkohol auf dem Umweg über das p-Brom-o-kresol zu gelangen, was aber daran scheiterte, daß diese Verbindung der Kondensation mit Formaldehyd nicht zugänglich war.

Die Ursache, daß in diesem Falle noch nicht alle Reaktionsprodukte eindeutig beschrieben sind, liegt, wie schon oben erwähnt, wohl darin, daß im erhaltenen Produkt ein Gemisch von vier Phenolalkoholen vorliegen kann, dem außerdem noch reichlich unverändertes Kresol beigemischt ist. Da jedoch bei den Phenolalkoholen und ganz besonders bei den tiefschmelzenden Verbindungen geringe Mengen einer Beimischung genügen um die Krystallisation zu verhindern, gelingt es nur sehr schwer, die einzelnen Produkte zu isolieren.

In der vorliegenden Arbeit habe ich nun die Reaktion von o-Kresol mit Formaldehyd näher studiert, und die beiden umstrittenen Monoalkohole isoliert und beschrieben. Verschiedene Anhaltspunkte lieferte mir auch die Arbeit von Goethals⁸⁾, der aus Guajacol mit Formaldehyd einen Monoalkohol, einen Dialkohol und ein Diphenylmethanderivat erhielt.

Die Aufgabe, die ich mir stellte, zerfällt in drei Teile:

1. Der Versuch, den Nachweis zu erbringen, daß im Reaktionsprodukt von äquimolekularen Mengen o-Kresol und Formaldehyd tatsächlich alle theoretisch möglichen Phenol-

⁸⁾ Goethals, *Natuurwetensch. Tijdschr.* 18, 249 (1936); *C.* 1937, I, 580.

alkohole vorhanden sind. (Goethals nimmt z. B. an, daß bei der Reaktion mit Guajacol der o-Monoalkohol zur Bildung der Diphenylmethanverbindung verbraucht wird.)

2. Die Isolierung und Reindarstellung der beiden Monoalkohole.

3. Die Bildungsmöglichkeiten und Eigenschaften des Dioxydiphenylmethandialkoholes.

Die Lösung der ersten Frage gelang mir dadurch, daß ich das bei der Reaktion von äquimolekularen Mengen erhaltene Gemisch unter milden Bedingungen oxydierte. Ich erhielt dabei die beiden von Tiemann⁹⁾ und Schotten aus o-Kresol und Chloroform dargestellten Monoaldehyde (VII und VIII) und den in der Literatur noch nicht beschriebenen Dialdehyd (IX) des o-Kresols. Da, wie noch gezeigt wird, durch Erwärmen des alkalischen Reaktionsgemisches die Bildung des Diphenylmethankörpers gefördert wird und dieser außerdem kein einheitliches Oxydationsprodukt gab, mußte seine Anwesenheit schon vor der Oxydation nachgewiesen werden. Dies geschah mit Hilfe der später beschriebenen Farbreaktion. Die beiden Mono-, sowie der Dialdehyd wurden von dem noch vorhandenen Kresol durch Überführung in die Bisulfitverbindungen und untereinander mit Hilfe der Wasserdampfdestillation getrennt. Die Oxydation wurde nach dem Verfahren des DRP. 580981¹⁰⁾ mit m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium ausgeführt.

Schwieriger gestaltete sich die Isolierung und Reindarstellung der Monoalkohole, da, wie gezeigt wurde, tatsächlich ein Gemisch von fünf Verbindungen vorliegt. Eine erste grobe Trennung versuchte ich auf Grund der Verschiedenheit der sauren Eigenschaften der Verbindungen zu erreichen. Schon Goethals⁸⁾ trennt unverändertes Guajacol vom Vanillinalkohol dadurch, daß er zur Lösung der Natriumsalze der beiden Verbindungen nur 10% der berechneten Menge an Säure zufügt, wodurch vor allem das schwächer saure Guajacol frei wird und abgetrennt werden kann. Ich versuchte nun durch diese fraktionierte Neutralisation Ausschnitte zu bekommen, in denen vorwiegend die Monoalkohole angehäuft sind. Die durch 5-maliges

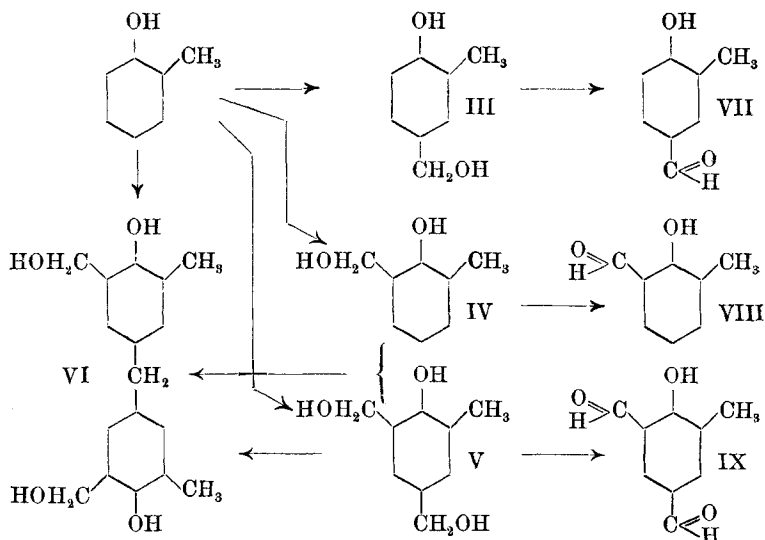
⁹⁾ Tiemann u. Schotten, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 772 (1878).

¹⁰⁾ Hoffmann-La Roche & Co., DRP. 578037 u. 580981; C. 1933, I, 3788 u. C. 1933, II, 1762.

Zufügen von je 20% der für die Gesamtneutralisation nötigen Säuremenge erhaltenen Fraktionen oxydierte ich einzeln nach dem oben angegebenen Verfahren, um einen Überblick über die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte zu bekommen. Wie zu erwarten war, zeigte es sich, daß bei der Neutralisation zuerst das unveränderte Kresol, dann die Monoalkohole und schließlich die Diphenylmethanverbindung und der Dialkohol in Freiheit gesetzt werden. Wie aus dem Versuchsteil hervorgeht, ist eine scharfe Trennung auf diese Weise natürlich nicht möglich, aber man kann dadurch eine Fraktion abtrennen, welche die Hauptmenge der bei der Reaktion entstehenden Monoalkohole enthält. Die Alkohole selbst trennte ich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff und isolierte sie durch Ausschütteln mit Wasser und Äther. Die Löslichkeitsverhältnisse in Tetrachlorkohlenstoff beschreibt auch Granger bei den von ihm erhaltenen öligen Produkten, seine Angaben bezüglich der Wasserlöslichkeit stimmen jedoch nicht mit meinen Beobachtungen überein. Nach längerem Bemühen erhielt ich die beiden Monoalkohole in kristallisierter Form, die diesbezüglichen Einzelheiten sind aus dem Versuchsteil ersichtlich. Die Stellung der Methylolgruppen bewies ich durch Oxydation zu den oben erwähnten Aldehyden. Die Substanz, bei der sich die Alkoholgruppe in der p-Stellung (III) befindet, schmilzt zwischen 81—84°, die entsprechende o-Verbindung (IV) bei 32,8—33,8°.

Was nun die oben zitierten Literaturstellen betrifft, halte ich trotz einer gewissen Ähnlichkeit der Schmelzpunkte die Annahme Grangers für berechtigt, daß es sich bei der in der Patentschrift als Homo-p-oxybenzylalkohol beschriebenen Verbindung in Wirklichkeit um den Dialkohol handelt. Es sprechen dafür folgende Gründe: Der Dialkohol entsteht bei der Reaktion in wesentlich größerer Menge, vor allem aber läßt er sich viel leichter isolieren. Bei der Krystallisation aus Chloroform erhält man leicht ein durch Diphenylmethanderivat und evtl. Monoalkohol verunreinigtes Produkt, bei dem dann der Schmelzpunkt entsprechend herabgedrückt ist und das auch mit konz. Schwefelsäure die angeführte himbeerrote Färbung gibt. Der von mir dargestellte Monoalkohol löst sich dagegen in Schwefelsäure mit bräunlich-roter Farbe.

Der von mir erhaltene *o*-Monoalkohol dürfte mit der von Lederer angegebenen Verbindung identisch sein, doch gelang es mir nicht, den von ihm angeführten Schmelzpunkt zu er-



reichen. Außerdem erscheint es ungewöhnlich, daß Lederer aus dem Reaktionsgemisch nur diejenige Verbindung gewonnen hat, deren Isolierung mit den größten Schwierigkeiten verbunden ist.

Meine weiteren Untersuchungen gelten der Diphenylmethanverbindung. Wie schon angeführt, wurde der Strukturbeweis in der Arbeit von Zinke⁷⁾, Hanus und Ziegler erbracht. Granger⁶⁾ hat diese Verbindung nur als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dialkoholes gewonnen. In der oben angeführten Arbeit wurde aber schon erwähnt, daß bei Verringerung der Formaldehydmenge und Erwärmen auf 40–50° das Diphenylmethanderivat in guter Ausbeute entsteht. Ich suchte nun nach den Bedingungen, von denen es abhängig ist, ob einfache Phenolalkohole oder die Diphenylmethanverbindungen gebildet werden, und es ergab sich, daß wir in dem erwähnten Beispiel irrtümlich die gute Ausbeute an letzterem der Verringerung der Formaldehydmenge zuschrieben, in Wirklichkeit aber vor allem Reaktionstemperatur und Reaktionszeit entscheidend sind.

Granger schreibt, diese Verbindung könnte durch Kondensation des Dialkoles mit Monoalkohol entstanden sein. Goethals⁹⁾ nimmt dasselbe für die analoge Verbindung des Guajacols an und glaubt, daß dies die Ursache sei, weshalb er den o-Monoalkohol nicht isolieren konnte. Aus meinen Versuchen ergab sich nun, daß diese Art der Reaktion nur bei äquimolekularen Reaktionsansätzen in Frage kommt. Wenn man dagegen wie Granger auf 1 Mol Kresol 2 Mol Formaldehyd einwirken läßt, geht die Bildung des Diphenylmethankörpers ausschließlich über den Dialkohol vor sich. Ich erhielt aus der alkalischen Lösung von 1 Mol o-Monoalkohol und 1 Mol Dialkohol nach 2-tägigem Stehen bei 15° das Diphenylmethanprodukt in sehr guter Ausbeute. Damit erklärt sich, daß äquimolekulare Reaktionsansätze auch bei niedriger Temperatur immer geringe Mengen von dieser Verbindung geben. Bei Anwendung von 2 Mol Formaldehyd dagegen zeigte sich, daß sowohl bei niedriger als auch bei höherer Temperatur zuerst fast quantitativ der Dialkohol und aus diesem erst nach längerem Stehen die Diphenylmethanverbindung entsteht. Die Zeit, die zur Weiterkondensation nötig ist, hängt in starkem Maße von der Temperatur ab. Geht die Reaktion z. B. bei 10° vor sich, erhält man nach 3 Tagen noch reinen Dialkohol und erst nach 3-wöchigem Stehen überwiegt die Menge des Diphenylmethankörpers. Bei 40° dagegen ist nach 2 Tagen schon eine beträchtliche Menge von diesem entstanden und nach 4 Tagen beträgt der Anteil des Dialkoles kaum noch ein Drittel.

Die besonders durch Erwärmen begünstigte Bildung des Diphenylmethanderivates erklärt auch, daß aus o-Kresol gewonnene technische Produkte andere, vor allem mehr novolakartige Eigenschaften zeigen als die Abkömmlinge des p- und m-Kresols¹¹⁾.

Die charakteristische rote Färbung, die Reaktionsansätze annehmen, sobald Diphenylmethanderivat entstanden ist, wurde in der Arbeit von Zinke⁷⁾, Hanus und Ziegler irrtümlich als die Lösungsfarbe der Verbindung in Lauge angegeben. Ich

¹¹⁾ Scheiber u. Sändig, Die künstlichen Harze, Stuttgart 1929, S. 212 u. 223; Scheiber, Kunststoffe, Leipzig 1934, S. 202; Blumer, DRP. 206 904; Frdl. IX, 1118; C. 1909, I, 965.

habe nun gefunden, daß sich reinster Diphenylmethankörper in Lauge farblos löst, diese Lösung aber sehr leicht durch Oxydation eine rote Färbung annimmt. Diese Färbung erhält man auch, wenn man die alkoholische Lösung der Verbindung mit einem Tropfen Chlorkalklösung versetzt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und geeignet, geringe Mengen dieses Körpers qualitativ nachzuweisen. An der Aufklärung der Struktur dieses roten Oxydationsproduktes wird in unserem Institut noch gearbeitet. Verschiedene Beobachtungen würden dafür sprechen, daß es sich dabei um einen Abkömmling des Benzochinon-(1,4)-[(4-oxy-phenyl)-methid] handelt. Halogenderivate dieser Verbindung wurden von Th. Zincke¹²⁾ und Mitarbeitern dargestellt und zeigen nach den Angaben in der Literatur in mancher Beziehung ähnliche Eigenschaften. Für eine Chinonmethid-Bildung würde auch sprechen, daß diese Farbreaktion alle p,p'-Dioxy-diphenyl-methan-Verbindungen geben, bei denen die Methylengruppe unbesetzt ist, während z. B. das p,p'-Dioxy-diphenyl-dimethyl-methan keine Färbung gibt.

Die Versuche aus dem Diphenol-methan-dialkohol durch Oxydation den entsprechenden Dialdehyd zu bekommen, führten noch zu keinem Ergebnis. Je nach Stärke des Oxydationsmittels erhielt ich neben anderen Produkten kleinere oder größere Mengen o-Kresol-dialdehyd.

Granger schreibt weiter, daß beim Erhitzen des Diphenylmethanproduktes auf 185° 2 Mol Wasser abgespalten werden, und da nach seiner Erfahrung die Menge des abgespalteten Wassers ein Maß für die Zahl der Alkoholgruppen sein soll, schließt er, daß die Verbindung zwei Methylolgruppen enthält. Da diese Art des Schlusses in Widerspruch steht mit den Erfahrungen unserer bisherigen Arbeiten^{7,13)} auf diesem Gebiete, aus denen hervorgeht, daß Dialkohole immer nur 1 Mol Wasser abspalten, habe ich die Absicht, die Verharzung dieser Verbindung näher zu studieren, um feststellen zu können, ob Diphenylmethanderivate diesbezüglich ein prinzipiell anderes

¹²⁾ Th. Zincke u. Krügener, Liebigs Ann. Chem. **330**, 62 u. 71 (1904); Th. Zincke u. Birschel, Liebigs Ann. Chem. **362**, 234 u. 239 (1908).

¹³⁾ Hanus u. Fuchs, J. prakt. Chem. (2) **153**, 327 (1939).

Verhalten zeigen. Über die Ergebnisse dieser Versuche wird in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Zinke, danke ich für die wertvolle Unterstützung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Beschreibung der Versuche

Oxydation des aus 1 Mol o-Kresol und 1 Mol Formaldehyd erhaltenen Gemisches

54 g o-Kresol wurden in 200 g 10⁰/₀-iger Natronlauge gelöst und mit 38 g 40⁰/₀-iger Formaldehydlösung 2 Tage bei 10—15° stehen gelassen. Dann wurden noch weitere 250 g 10⁰/₀-ige Natronlauge zugegeben und das Gemisch mit 90 g m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung mit überschüssiger, verd. Natriumbisulfitlösung geschüttelt. (Konz. Bisulfitlösung nimmt den o-Monoaldehyd schlecht auf.) Im Äther bleibt das unveränderte o-Kresol.

Die Bisulfitlösung wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das zuerst übergehende gelb gefärbte Öl wurde als o-Kresol-o-monoaldehyd identifiziert. Sobald alles Öl übergegangen war, wurde die Vorlage gewechselt und eine schwerer flüchtige, in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung getrennt aufgefangen. Die Untersuchung ergab, daß es sich dabei um den o-Kresol-(2,6)-dialdehyd handelt. Die dritte Verbindung, der nicht flüchtige o-Kresol-p-monoaldehyd krystallisierte beim Abkühlen des Destillationsrückstandes aus.

a) o-Kresol-o-monoaldehyd (1-Oxy-6¹-oxo-2,6-dimethyl-benzol) (VIII)

Das bei der Wasserdampfdestillation gewonnene Öl zeigte die Eigenschaften des von Tiemann⁹⁾ und Schotten dargestellten o-Kresol-o-monoaldehydes.

Das zur eindeutigen Identifizierung dargestellte Oxim zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur¹⁴⁾ einen Schmelzpunkt von 99° und die violette Eisenchloridfärbung.

¹⁴⁾ Paschen, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 3668, 3672 (1891).

b) o-Kresol-p-monoaldehyd
(1-Oxy-4¹-oxo-2,4-dimethyl-benzol) (VII)

Die nach dem Erkalten des Destillationsrückstandes gewonnenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 114—115°. (Tiemann und Schotten: 115°.)

Das Oxim hatte den Schmelzpunkt von 143—144° (Paschen: 143,5°), gab aber entgegen den Angaben von Paschen keine Färbung mit Eisenchlorid.

c) o-Kresol-dialdehyd
(1-Oxy-4¹,6¹-dioxo-2,4,6-trimethyl-benzol) (IX)

Diese in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung kann, wie schon oben erwähnt, infolge ihrer schwereren Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen leicht vom o-Kresol-o-monoaldehyd abgetrennt werden. Das erhaltene Produkt wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und für die Analyse außerdem i. V. sublimiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 122—122,6°.

5,261 mg Subst.: 12,67 mg CO₂, 2,27 mg H₂O.

C₉H₈O₃ Ber. C 65,83 H 4,91 Gef. C 65,68 H 4,83

In Natronlauge löst sich die neue Verbindung mit gelber Farbe, mit Eisenchlorid gibt ihre wäßrige Lösung eine weinrote Färbung.

Das auf dem üblichen Wege dargestellte Dioxim wurde vom beigemengten Dialdehyd auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in kaltem Alkohol getrennt. Die Verbindung wurde aus der alkoholischen Lösung mit Wasser abgeschieden und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln; beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen beginnt die Substanz bei 174° zu sintern und schmilzt bei 182—183°. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine schwarz-grüne Färbung.

3,551 mg Subst.: 7,26 mg CO₂, 1,69 mg H₂O.

C₉H₁₀O₃N Ber. C 55,64 H 5,19 Gef. C 55,76 H 5,32

Zur Kontrolle wurde der Dialdehyd auch aus reinem o-Kresol-dialkohol durch direkte Oxydation mit Chromsäure in Eisessig dargestellt. Das in schlechter Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde zur Reinigung 2-mal i. V. sublimiert. Die Eigenschaften der Verbindung stimmen mit den oben beschriebenen überein. Schmp. 122—122,6°.

4,511 mg Subst.: 10,86 mg CO₂, 2,04 mg H₂O.

C₉H₈O₃ Ber. C 65,83 H 4,91 Gef. C 65,66 H 5,06

**Versuch einer fraktionierten Aufarbeitung der aus
1 Mol o-Kresol und 1 Mol Formaldehyd erhaltenen Produkte**

108 g o-Kresol mit 400 g 10%iger Natronlauge und 76 g 40%iger Formaldehydlösung bei 10—15° 2 Tage stehen gelassen. Nun wurden 5-mal je 20% der zur Neutralisation nötigen Menge verd. Schwefelsäure zugefügt, die jeweils frei werdenden Produkte in Äther aufgenommen und abgetrennt. Eine kleine Probe jeder Fraktion wurde mit Chlorkalklösung auf die Anwesenheit von Diphenylmethanderivat geprüft. Zu den in Äther aufgenommenen Fraktionen wurden je 180 g 10%-ige Natronlauge zugegeben, die alkalischen Lösungen abgetrennt und mit 36 g m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die weitere Aufarbeitung und Trennung der oxydierten Produkte geschah nach dem im ersten Versuch beschriebenen Verfahren.

Ergebnisse: Beim Zufügen der ersten 20% der Säure werden sehr viel Kresol und geringe Spuren der Monoalkohole in Freiheit gesetzt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der zweiten Fraktion, nur hat die Menge der Monoalkohole schon zugenommen. Die dritte Fraktion enthält vorwiegend Monoalkohole, aber auch schon Spuren der Diphenylmethanverbindung und des Dialkoholes. In der vierten Fraktion überwiegt bereits der Dialkohol und die fünfte enthält fast nur letzteren neben wenig Diphenylmethankörper und kleinen Mengen von p-Monoalkohol. Ob in der letzten Fraktion der o-Monoalkohol schon bei der Neutralisation nicht vorhanden war, oder ob er nachträglich beim Erhitzen zur Bildung von Diphenylmethanderivat verbraucht wurde, ließ sich nicht feststellen. Es ist aber wegen der geringen Mengen, die in der letzten Fraktion noch vorhanden sein könnten, für meine Versuche ohne Bedeutung.

o- und p-Monoalkohol des o-Kresols

Ansatz: 108 g o-Kresol, 400 g 10%-ige Natronlauge und 76 g 40%-ige Formaldehydlösung, 2 Tage, 10—15°.

Mit 40% der berechneten Menge verd. Schwefelsäure versetzt, ausgeäthert und die ätherische Schicht abgetrennt. Zur alkalischen Lösung weitere 30% der Säure zugefügt und wieder ausgeäthert. Aus der noch nicht neutralisierten Flüssigkeit

kann der Dialkohol in guter Ausbeute gewonnen werden. Die zuletzt gewonnene ätherische Lösung enthält, wie aus dem vorgehend beschriebenen Versuch ersichtlich ist, hauptsächlich die beiden Monoalkohole. Der Äther wird i. V. abgedampft und das zurückbleibende Öl mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt.

a) o-Monoalkohol des o-Kresols
(1,6¹-Dioxy-2,6-dimethyl-benzol) (IV)

Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde mit viel Wasser und dieses wieder mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht getrocknet und der Äther i. V. abgedampft. Es hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das nach längerem, oft mehrstündigem Rühren, unter gleichzeitiger Kühlung mit Kältemischung erstarrt. Bei Zimmertemperatur schmilzt die Hauptmenge der Substanz wieder, wird aber nach mehrtägigem Stehen fest. Die Krystalle von noch anhaftendem Öl (z. T. o-Kresol) durch Abpressen befreit und bei 40° in Ligroin gelöst. Beim Abkühlen der Lösung krystallisiert die Verbindung in langen weißen Nadeln vom Schmp. 32,8—33,8° aus.

Für die Analyse wurde die Verbindung mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert.

4,633 mg Subst.: 11,79 mg CO₂, 3,16 mg H₂O.

C₈H₁₀O₂ Ber. C 69,53 H 7,30 Gef. C 69,40 H 7,63

Die Substanz löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser sehr leicht, schwerer in Ligroin und Petroläther. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine violett-blaue Färbung, die beim längeren Stehen über Blau und Grün nach Gelb umschlägt. In konz. Schwefeläure löst sie sich mit bräunlich-roter Färbung.

Die Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium ergab den oben beschriebenen o-Monoaldehyd des o-Kresols.

b) p-Monoalkohol des o-Kresols
(1,4¹-Dioxy-2,4-dimethyl-benzol) (III)

Das in Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Öl mit viel Wasser ausgeschüttelt. Dabei scheiden sich geringe Mengen des Diphenylmethanderivates aus und werden abgetrennt. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht getrocknet und der Äther i. V. abgedampft. Nach längerem Rühren unter Kühlung auf -10° scheiden sich im Öl Krystalle aus, die auf Grund ihrer rautenförmigen Gestalt leicht vom o-Monoalkohol

zu unterscheiden sind. Durch Behandeln mit Methylenchlorid wird das Öl in Lösung gebracht, und die Krystalle können abgetrennt werden. Das Produkt enthält meist noch geringe Mengen Dialkohol und Diphenylmethanderivat. Die Trennung von ersterem gelingt durch Anrühren mit ganz wenig kaltem Wasser, in welchem der Dialkohol leichter löslich ist. Dies wird so oft wiederholt, bis das Produkt keine Eisenchloridreaktion mehr gibt, leider ist diese Art der Trennung aber mit großen Verlusten verbunden. Die Diphenylmethanverbindung wird durch Umkrystallisieren des Monoalkohols aus Chloroform entfernt. Die Substanz schmilzt zwischen 81 und 84°.

5,534 mg Subst.: 14,04 mg CO₂, 3,66 mg H₂O.

C₈H₁₀O₂ Ber. C 69,53 H 7,30 Gef. C 69,20 H 7,40

Die reine Verbindung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. In den organischen Lösungsmitteln und in Wasser ist sie etwas schwerer löslich als die entsprechende o-Verbindung. Wenig löslich ist sie in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther. In konz. Schwefelsäure löst sie sich wie die o-Verbindung mit bräunlich-roter Farbe.

Die Oxydation mit m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium lieferte den oben beschriebenen p-Monoaldehyd des o-Kresols.

Versuche mit 1 Mol o-Kresol und 2 Mol Formaldehyd

a) Reaktionsansatz: 54 g o-Kresol, 200 g 10⁰/₀-ige Natronlauge und 76 g 40⁰/₀-ige Formaldehydlösung. Reaktionstemperatur: 10°, Reaktionszeit: 3 Tage.

Zur Entfernung des unverändert gebliebenen o-Kresols wird das Gemisch mit 5⁰/₀ der für die Gesamtneutralisation nötigen Menge verd. Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Die Hauptmenge gibt bei der Neutralisation mit verd. Schwefelsäure zuerst ein dunkles Öl, das aber nach kurzer Zeit erstarrt. Die abgetrennten Krystalle werden aus Chloroform umkrystallisiert, Schmp. 94° [Granger⁶): 94°]. Das bei diesem Versuch erhaltene Produkt ist reiner o-Kresoldialkohol.

Mit Eisenchlorid gibt die Verbindung eine blaue, mit Chlorkalklösung ihre alkoholische Lösung eine gelbe Färbung. Konz. Schwefelsäure wird schwach himbeerrot gefärbt, die Farbe geht aber bald in Bräunlich-rot über. Die Hauptmenge der Substanz bleibt jedoch ungelöst und verkohlt.

b) Reaktionsansatz: 27 g o-Kresol, 100 g 10⁰/₀-ige Natronlauge und 38 g 40⁰/₀-ige Formaldehydlösung. Reaktionstemperatur: 10⁰, Reaktionszeit: 14 Tage.

Bei der Neutralisation erhält man ein Gemisch von o-Kresoldialkohol und Diphenylmethanderivat, doch überwiegt beträchtlich die Menge des ersteren.

c) Reaktionsansatz und Reaktionstemperatur wie bei b). Reaktionszeit: 21 Tage.

Bei der Neutralisation erhält man wesentlich mehr Diphenylmethanderivat als Dialkohol.

d) Reaktionsansatz: 54 g o-Kresol, 200 g 10⁰/₀-ige Natronlauge und 76 g 40⁰/₀-ige Formaldehydlösung. Reaktionstemperatur: 25—30⁰, Reaktionszeit: 7 Tage.

Mit 5⁰/₀ der berechneten Menge verd. Schwefelsäure versetzt, das frei werdende o-Kresol in Äther aufgenommen und abgetrennt. Beim Neutralisieren der Hauptmenge entsteht ein Öl und nach längerem Stehen scheidet sich eine größere Menge von Krystallen ab. Das Rohprodukt besteht aus Diphenylmethanderivat, das durch ganz wenig o-Kresoldialkohol verunreinigt ist. Durch Behandeln mit Äther wird das Öl und damit auch der vorhandene Dialkohol abgetrennt. Das Diphenylmethanderivat zeigt nach abwechselndem Umkrystallisieren aus Toluol und Wasser den in der Literatur^{6, 7)} angegebenen Schmelzpunkt von 155⁰. Hellgelbe Nadeln.

Die Verbindung gibt eine blaue Färbung mit Eisenchlorid, wäßrige Chlorkalklösung färbt ihre alkoholische Lösung intensiv rot. In wäßriger Natronlauge löst sie sich farblos, beim Stehen an der Luft nimmt die Lösung aber eine rote Färbung an. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine schwach himbeerrote Farbe, die Hauptmenge löst sich darin nicht und verkohlt.

e) Reaktionsansatz: 27 g o-Kresol, 100 g 10⁰/₀-ige Natronlauge und 38 g 40⁰/₀-ige Formaldehydlösung. Reaktionstemperatur: 40⁰, Reaktionszeit: 1 Tag.

Aufarbeitung wie bei den vorhergehenden Versuchen. Das Kondensationsprodukt besteht vorwiegend aus o-Kresol-dialkohol, die Menge des entstandenen Diphenylmethanderivates ist ziemlich gering.

f) Reaktionsansatz und Reaktionstemperatur wie bei Versuch e). Reaktionszeit: 2 Tage.

Aufarbeitung wie oben. Man erhält ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen o-Kresol-dialkohol und Diphenylmethanderivat.

g) Reaktionsansatz und Reaktionstemperatur wie bei e) und f). Reaktionszeit: 4 Tage.

Das entstandene Gemisch besteht vorwiegend aus Diphenylmethanderivat, die Menge des o-Kresol-dialkohols beträgt kaum ein Drittel.

Diphenylmethanderivat aus 1 Mol o-Kresol-o-monoalkohol und 1 Mol o-Kresoldialkohol

0,70 g o-Kresol-o-monoalkohol und 0,85 g o-Kresoldialkohol in der berechneten Menge 10%-iger Natronlauge gelöst und 3 Tage bei 15° stehen gelassen. Beim vorsichtigen Neutralisieren erhält man das Diphenylmethanderivat in guter Ausbeute.

Diphenylmethanderivat aus o-Kresoldialkohol

Nach 3-tägigem Stehen einer Lösung von o-Kresoldialkohol in der berechneten Menge Natronlauge bei 40° erhält man ein Gemisch von Diphenylmethanderivat und o-Kresoldialkohol.

Nach 4-tägigem Stehen ist die Hauptmenge verharzt, das vorhandene kristallisierte Produkt besteht aus reinem Diphenylmethanderivat.

o-Kresoldialdehyd aus Diphenylmethanderivat

4,5 g Diphenylmethanderivat mit 70 ccm Eisessig und 9 g Natriumdichromat am Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Produkt in Lauge gelöst und mit Säure wieder gefällt. Beim Sublimieren i. V. erhält man ein Produkt, das sich als identisch mit dem oben beschriebenen o-Kresoldialdehyd erwies.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. Erich Fuchs ausgeführt.