

Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Chemischen Werke Albert,  
Wiesbaden-Biebrich

## **Studien auf dem Gebiete der Phenol- formaldehydharze**

I. Mitteilung:

### **Die Reaktion von Phenolalkoholen mit ungesättigten Substanzen**

Von **Kurt Hultsch**

(Eingegangen am 26. Februar 1941)

#### **Einleitung**

Die Phenolformaldehydharze werden technisch bereits seit Jahrzehnten für die verschiedensten Zwecke eingesetzt, ohne daß die wissenschaftliche Forschung über Entstehung und Struktur dieser Massen mit ihrer technischen Vervollkommnung nur annähernd Schritt gehalten hätte. Im Gegensatz zu den Polymerisationsharzen, deren Chemismus in großzügigster Weise von vielen Seiten erforscht wird, ist die Zahl derer, die das Gebiet dieser Polykondensationsharze ernsthaft bearbeiteten, stets verhältnismäßig klein geblieben. Demgemäß sind auch heute unsere Kenntnisse über die Struktur der Phenolharze unbefriedigend und in vielen Fällen hat man sich aus Mangel an exaktem Wissen mit Vermutungen begnügt.

Die mit sauren Kondensationsmitteln erhaltenen Harze, die Novolake, sind offenbar verhältnismäßig einfach aufgebaut; sie stellen wahrscheinlich ein Gemisch von Poly-(oxyphenylmethylen)-verbindungen dar<sup>1)</sup>. Die Verknüpfung der einzelnen Phenolkerne erfolgt hierbei sowohl in ortho- wie in para-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe. Diese selbst bleibt jedoch hierbei unberührt, wie durch Bestimmung der im Novolak

<sup>1)</sup> M. Koebner, *Angew. Chem.* **46**, 251 (1933).

enthaltenen Hydroxylgruppen festgestellt werden kann. Trotzdem die Novolake infolge ihrer Löslichkeit in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln und auch in starken Alkalien einer weiteren Untersuchung vermutlich gut zugänglich wären, hat man sich bis heute mit den oben angedeuteten Kenntnissen über den chemischen Aufbau zufrieden gegeben — offenbar deswegen, weil die technischen Anwendungsmöglichkeiten von Novolaken begrenzt sind.

Unsere Kenntnisse über den Chemismus der durch alkalische Kondensationsmittel gebildeten härtbaren Phenolharze sind nicht viel größer als unsere Vorstellungen über den Aufbau von Novolaken. Bei der außerordentlichen Wichtigkeit, welche gerade diese Harze in der Kunststoff-Anwendung erlangt haben, muß diese Unkenntnis als bedauerlich erscheinen. Allerdings bietet die Untersuchung dieser Polykondensationsprodukte ungleich größere Schwierigkeiten, da die völlig auskondensierten Harze im allgemeinen in allen Lösungsmitteln unlöslich und gegen Säuren und Laugen beständig sind (Resite). Deshalb kann man bisher auch über das Molekulargewicht dieser Massen nichts Näheres aussagen. Indessen erscheint es möglich, durch ein genaues Studium des Härtungsvorganges die Aufbauprinzipien der Phenolharze kennen zu lernen und damit Rückschlüsse auf die Art der Endprodukte zu ziehen.

Bekanntlich stellt die Bildung von Phenolalkoholen die erste Reaktionsstufe bei der Herstellung von härtbaren Phenolharzen dar. Diese Phenolalkohole können in vielen Fällen in reiner und kristallisierter Form dadurch erhalten werden, daß man auf die in starkem Alkali gelösten Phenole Formaldehyd bei Zimmertemperatur einwirken läßt<sup>2)</sup><sup>3)</sup>. Der Formaldehyd lagert sich hierbei in ortho- oder in para-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe in Form von Methylolgruppen an. Diese sind, vor allem solange die phenolische Hydroxylgruppe frei vorhanden, d. h. nicht etwa verestert oder veräthert ist, gegen Einwirkung von Hitze oder von starken Säuren sehr empfindlich: sie reagieren hierbei unter Wasserabspaltung weiter und leiten damit den eigentlichen Verharzungsvorgang ein.

<sup>2)</sup> Lederer, J. prakt. Chem. [2] 50, 223 (1894).

<sup>3)</sup> Manasse, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2409 (1894).

Da im allgemeinen bereits diese Anfangsreaktion zu schwer trennbaren Harzen führt, ist schon die Untersuchung des noch löslichen und schmelzbaren Produkts, des sogen. Resols, sehr erschwert und die Isolierung einheitlicher Körper fast aussichtslos. In besonderen Fällen allerdings liegen die Verhältnisse günstiger. So gelang es z. B. Zinke und Mitarbeitern<sup>4)</sup> nach der Verharzung von p-Alkylphenoldialkoholen präparativ Derivate zu fassen, welche die gegenseitige Verknüpfung von Methylolgruppen unter Ausbildung von  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  Ätherbrücken beweisen<sup>5)</sup>. Bei den o- und p-Alkylphenolen, zu denen auch Aryl- und Aralkylphenole zählen, ist durch die Beseitigung einer Reaktionsstelle am Phenolkern die Verharzungsmöglichkeit vermindert. Dementsprechend geben die Resole dieser Harze beim Härten auch keine völlig unlöslichen Harze mehr, wodurch die Erforschung des Härtungsvorganges wesentlich erleichtert wird.

Dennoch ist auch bei diesen Alkylphenolen die Zahl der Reaktionsmöglichkeiten immer noch so hoch, daß das Studium der Verharzung präparativ auf große Schwierigkeiten stößt. Dagegen gelingt es recht gut, die Selbstkondensation von o,p- oder o,o'-Dialkylphenol-monoalkoholen durch Isolierung von einheitlichen und meist krystallinen Produkten zu verfolgen. Da bei diesen jeweils nur eine Methylolgruppe im Molekül vorhanden ist und die anderen beiden Reaktionsstellen durch die Substitution ausfallen, wird die Zahl der sich abspielenden Reaktionen auf ein Mindestmaß begrenzt und die Isolierung reiner Reaktionsprodukte sehr erleichtert. Die so gewonnenen Erkenntnisse lassen sich ohne weiteres auch auf die Härtung von aktiven Resolen, d. s. solchen, die aus Phenolen mit drei freien Reaktionsstellen aufgebaut sind, übertragen, wenn sie für diese Fälle selbstverständlich auch noch ergänzt und erweitert werden müssen.

Es gelingt mit diesen Dialkylphenol-monoalkoholen nicht nur die Eigenverharzung der Phenole mit Formaldehyd zu studieren, sondern auch jene Umsetzungen zu klären, die zu den modifizierten Phenolharzen führen. Phenolharzresole

<sup>4)</sup> A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. [2] 152, 126 (1939); F. Hanus u. E. Fuchs, J. prakt. Chem. [2] 153, 327 (1939).

<sup>5)</sup> Vgl. A. Greth, Angew. Chem. 51, 719 (1938).

reagieren nämlich nicht nur in sich selbst, sondern können sich auch mit einer Reihe nichtphenolischer Substanzen — im folgenden „Fremdstoffe“ genannt — umsetzen, wodurch u. U. Kunstmassen mit gänzlich anderen Eigenschaften entstehen. Von solchen Reaktionen macht man auch technisch schon seit langer Zeit Gebrauch. Z. B. geht die Erfindung der Albertole (Lackkunstharze, die durch Kondensation von Resolen mit Kolophonium erhalten werden) bereits in das Jahr 1910 zurück. Dennoch konnte man sich bis heute kein genaues Bild darüber machen, auf welche Weise die Verbindung beider Reaktionspartner zustande kommt<sup>6)</sup>. Desgleichen dauert bis jetzt noch der Streit darüber an, ob sich gewisse Phenolharzresole, die sogen. Alkylphenolharze, beim gemeinsamen Erhitzen mit ungesättigten fetten Ölen mit diesen chemisch verbinden oder ob sie lediglich für sich allein — nur im Öl gelöst — aushärten<sup>7)</sup>. Die experimentelle Klärung solcher Fragen scheiterte daran, daß beide Reaktionspartner, Phenolharz wie Fremdstoff, in diesen Fällen viel zu schwer zu handhaben waren und bereits zu hochmolekulare Körper darstellten, als daß daraus einheitliche und genau definierbare Reaktionsprodukte gebildet und isoliert werden konnten.

Hier gelang es mit Hilfe von Phenolmonoalkoholen, vor allem mit Dialkylphenol-monoalkoholen und niedermolekularen Fremdstoffen kristallisierte Modellverbindungen darzustellen, deren Konstitutionsklärung zwingende Rückschlüsse auf die Art der Reaktion zuläßt, die sich zwischen Phenolharzresolen und den betreffenden Fremdstoffen abspielt. Darüber hinaus wurden auf diese Weise eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt, deren Zahl sich nach Kenntnis der Reaktionsweisen beliebig vermehren ließe.

In dieser und folgenden Abhandlungen sollen Beiträge zur Kenntnis sowohl der Eigenverharzung von Phenolharzen wie

---

<sup>6)</sup> Die Reaktionsmöglichkeit zwischen Natur- und Phenolharz wurde bei einem in Utrecht gehaltenen Vortrag erstmals von A. Greth in einer Form skizziert, welche den sich aus der vorliegenden Arbeit ergebenden Erkenntnissen nahe kam. Vgl. A. Greth, Ingenieur (s-Gravenhage) 54, Nr. 50, MK 73 (1939).

<sup>7)</sup> Vgl. R. Houwink, „Chemie und Technologie der Kunststoffe“, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1939, S. 235.

auch der Reaktionen mit Fremdstoffen geliefert werden. Als solche kommen vor allem ungesättigte Substanzen, weiterhin jedoch auch Säuren, Alkohole, Amine, Amide usw. in Frage.

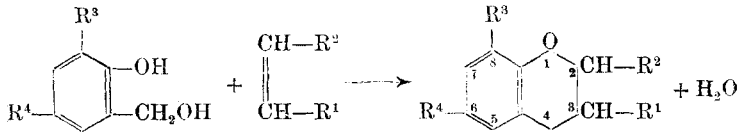
Im folgenden sollen zunächst Modellreaktionen zwischen Phenolalkoholen und Stoffen mit einer Olefin- bzw. auch mit einer Acetylenbindung geschildert werden.

### Die Reaktion von Phenolalkoholen mit ungesättigten Substanzen

Erhitzt man Dialkylphenol-monoalkohole über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sich vor allem im Temperaturbereich von 130—160° Wasser ab. Steigert man die Temperatur noch weiter, etwa auf 180—220°, so entweicht Formaldehyd und das Harz färbt sich schnell dunkelbraun. Über die sich hier abspielenden Vorgänge soll später berichtet werden.

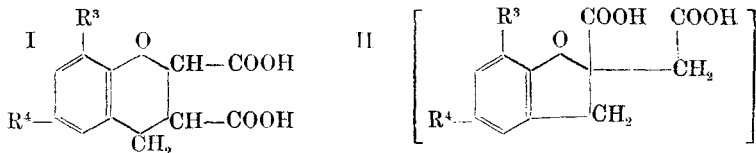
Sobald man die Verharzung des Phenolalkohols in Gegenwart einer ungesättigten Substanz, deren Siedepunkt aus reaktionstechnischen Gründen mindestens 140° betragen soll, vornimmt, entweicht zwar auch Wasser, die Formaldehydabspaltung jedoch ist wesentlich geringer oder bleibt ganz aus. Auch die Dunkelfärbung tritt nicht oder nur in geringem Maße ein. Untersucht man das Reaktionsgemisch, so findet man erstens Produkte der Eigenverharzung des Phenolalkohols und zweitens Umsetzungsprodukte zwischen dem Phenolalkohol und dem ungesättigten Fremdstoff. Je größer dessen Überschuß ist, um so mehr wird die Eigenverharzung zugunsten der Fremdstoffkondensation zurück gedrängt. In den vorliegenden Versuchen wurden deshalb möglichst mehrere Mole Fremdstoff auf eine Methylolgruppe in Ansatz gebracht.

Die aus den ungesättigten Fremdstoffen und dem Phenolalkohol gebildeten neuen Verbindungen enthalten weder eine phenolische, noch eine alkoholische Hydroxylgruppe noch die ursprünglich vorhandene Doppelbindung mehr. Die Analysen der neuen Verbindungen zeigen, daß sich beide Reaktionspartner im molaren Verhältnis unter Austritt eines Moles Wasser vereinigt haben. Infolge des Verschwindens der phenolischen Hydroxylgruppe und der Doppelbindung kann die Reaktion nur unter Bildung eines heterocyclischen Ringes vonstatten gegangen sein und zwar höchstwahrscheinlich nach folgendem Schema:



Die auf diese Weise entstandenen Verbindungen sind demnach Chromanderivate. Als Beweis für die Richtigkeit dieses Schemas muß das Gelingen der Umsetzung von *o*-Oxybenzylalkohol (Saligenin) mit Styrol zu dem bereits bekannten 2-Phenylchroman gelten ( $\text{R}^1, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ).

Die bei einer solchen Reaktionsweise an sich ebenfalls mögliche Bildung von Methylcumaran- statt Chromanderivaten ist auch in den Fällen, in welchen nicht wie beim Phenylchroman durch Vergleich mit einer bereits bekannten Verbindung die Konstitution bewiesen wird, unwahrscheinlich. Z. B. entstehen bei der Umsetzung von Phenolalkoholen mit Maleinsäureestern und nachfolgender Verseifung Dicarbonsäuren, die als 2,3-Chromandicarbonsäuren (I) anzusprechen sind, weil bei ihnen eine *cis-trans*-Isomerie besteht, die bei einem entsprechenden Cumaranderivat (II) nicht möglich wäre.



Eine Reaktion dieser Art kann nur bei Phenolalkoholen zustande kommen, bei welchen sich eine freie phenolische Hydroxylgruppe und eine Methylolgruppe in *ortho*-Stellung zueinander befinden. Tatsächlich ergaben Phenolalkohole mit *para*-ständiger Methylolgruppe keine Reaktion mit ungesättigten Fremdstoffen. Auch Phenolalkohole, deren phenolische Hydroxylgruppen veräthert oder verestert sind, bilden natürlich keine Chromanderivate.

Als Fremdstoffkomponenten kommen fast alle Substanzen mit Kohlenstoff-Doppelbindungen für die Reaktion in Betracht. Lediglich die Doppelbindungen aromatischer Ringe und ähnlicher in sich selbst stabilisierter Systeme kondensieren nicht. So sind z. B. Furfural und Brenzschleimsäure keiner Chromanbildung fähig.

Die Reaktion zwischen Phenolalkoholen und ungesättigten Fremdstoffen beginnt erst über  $140^{\circ}$  einzusetzen. Aus diesem Grunde gelang es bisher noch nicht, niedriger siedende Fremdstoffe zur Kondensation heranzuziehen. Durch Arbeiten im geschlossenen Gefäß unter Druck läßt sich dieser Mangel nicht beseitigen, da es unbedingt nötig ist, daß das entstehende Reaktionswasser aus dem System entfernt wird. Immerhin besteht die Aussicht, durch eine Arbeitsweise, bei welcher die Wasserabtrennung unter Druck möglich ist, die Reaktion auch auf niedrigere siedende Stoffe auszudehnen. Versuche in dieser Richtung sind beabsichtigt.

An Stelle der Phenolalkohole lassen sich zu der Reaktion auch die daraus erhältlichen ätherartigen Verbindungen, von denen in weiteren Abhandlungen die Rede sein wird, heranziehen. Sie ergeben die gleichen Reaktionsprodukte wie die Phenolalkohole.

An krystallisierten Chromanderivaten wurden bisher eine Reihe von Dicarbonsäuren durch Umsetzung des Phenolalkoholen mit Maleinsäureestern und nachfolgender Verseifung erhalten. Die Ausbeuten sind bei Anwendung eines entsprechenden Überschusses an wiedergewinnbarem Maleinsäureester und bei Einsatz von Dialkylphenolmonoalkoholen recht gut. Auch p-Kresolmonoalkohol bildet eine entsprechende Dicarbonsäure, doch ist hier infolge der Eigenverharzung die Ausbeute bereits sehr vermindert. Aus einem Versuch mit p-Kresoldialkohol konnten keine reinen Substanzen mehr erhalten werden; hier entstand ein Gemisch von Phenolharzchromandicarbonsäuren.

Die durch Verseifung der Chromandicarbonsäureester durch starkes Alkali erhaltenen Säuren stellen wahrscheinlich trans-Säuren dar. Dafür spricht ihr hoher Schmelzpunkt und ihre geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Der Übergang in eine isomere, niedriger schmelzende und leichter lösliche Form konnte an einem Beispiel über das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltene Anhydrid herbeigeführt werden. Hierbei handelt es sich sicher um die cis-Säure, die über ihren Diäthylester nach Hückel-Goth<sup>\*)</sup> wieder in die trans-Form verwandelt werden konnte.

<sup>\*)</sup> W. Hückel u. E. Goth, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 447 (1925).  
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 158.

Mit Crotonsäure oder ihren Estern bilden sich in gleich guter Weise entsprechende Chromanmonocarbonsäuren. Bei diesen ist allerdings nicht nachgewiesen, ob die Carboxylgruppe am Kohlenstoffatom 2 oder 3 steht. In recht guter Ausbeute konnte ferner, wie schon erwähnt, aus *o*-Oxybenzylalkohol und Styrol das 2-Phenylchroman erhalten werden, dessen Schmelzpunkt mit den Literaturangaben<sup>9)</sup> übereinstimmt. Aus dem Umstand, daß hier der Phenylrest an dem Kohlenstoffatom 2 sitzt, kann man vielleicht schließen, daß auch bei anderen unsymmetrischen Olefinen der längere Substituent an diese Stelle tritt. Dies gilt z. B. auch für einen Chromanalkohol, der durch Umsetzung von Capronsäureallylester mit 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und nachfolgender Verseifung dargestellt wurde.

In weiteren Fällen wurden einheitliche, jedoch nicht krystallisierte Chromankörper aufgebaut. So blieb das Produkt aus 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und Styrol, welches in fast quantitativer Ausbeute gebildet wurde, ölig. Ebenso wenig krystallisierte das entsprechende Chromanderivat aus Inden. Im Falle des Umsetzungsproduktes mit  $\alpha$ -Terpineol wurde wohl deshalb kein Krystallisat erhalten, weil teilweise Dehydratisierung der tertiären Hydroxylgruppe des Terpeneols eintrat.

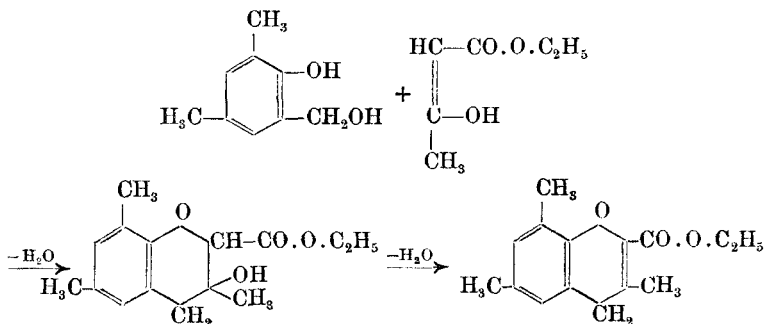
Daß die Chromanbildung auch bei ungesättigten höheren Fett- und Harzsäuren eintritt, wurde an Umsetzungsprodukten zwischen 5-Methyl-3-tert.-butyl-6-oxybenzylalkohol und Ölsäure und Abietinsäure gezeigt. Auch diese Kondensationsprodukte konnten nur in ölicher, bzw. harzartiger Form erhalten werden.

Eine besonders interessante Reaktion bildet die Kondensation von 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol mit Acetessigeste. Dieser setzt sich hier offensichtlich in der Enolform um. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetessigesters krystallisierte in diesem Fall das Reaktionsprodukt sogleich aus. In seinen Eigenschaften unterschied es sich allerdings von den sonst erhaltenen Chromanderivaten dadurch, daß es wenig beständig war und an der Luft bald unter Gelb- und

<sup>9)</sup> C. Harries u. G. Busse, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 380 (1896); L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 442, 235 (1925).



Grünfärbung verschmierte. Da es sich gegen Brom und Permanganat als ungesättigt erweist, kann man schließen, daß die primär entstandene tertiäre Hydroxylgruppe sofort unter Wasser- austritt abgespalten wurde, wodurch ein Benzopyranderivat nach folgender Gleichung entstanden sein dürfte.



Auch hier ist es möglich, daß der Sitz von Methyl- und Säureestergruppe gegenseitig zu vertauschen ist. Ebenso könnte die Doppelbindung u. U. auch in 3,4-Stellung sich befinden.

Die JZ dieser Substanz entsprach der berechneten. Einer katalytischen Hydrierung mit Platinmohr als Katalysator widersetzte sie sich jedoch ebenso wie die durch Verseifen des Esters dargestellte Säure.

Eine andere Möglichkeit, zu Benzopyranderivaten zu kommen, besteht in der Kondensation von Phenolmonoalkoholen mit Acetylenkörpern. Allerdings geht diese Umsetzung viel weniger glatt vor sich als die der Olefine. So konnte beispielsweise Phenylacetylen, welches praktisch den gleichen Siedepunkt wie Styrol aufweist, nicht mit 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol umgesetzt werden. Hingegen gelang die Ankondensation von Phenylpropionsäure-methylester über 200°. Aus dem destillierten Reaktionsprodukt konnte nach Verseifung in geringer Menge eine Säure gefaßt werden, deren Eigenschaften und Analyse auf die erwartete 6,8-Dimethyl-2 (oder -3)-phenylbenzopyran-3 (oder -2)-carbonsäure paßt.

Aus all dem gewinnt man den Eindruck, daß die Reaktion von o-Oxybenzylalkoholen mit ungesättigten Körpern zu Chroman-, bzw. Benzopyranderivaten eine allgemein anwendbare Reaktion darstellt, die für den Aufbau mancher bisher schwer zugäng-

licher Verbindungen, vor allem von Naturstoffen, von Wert sein dürfte. Zugleich aber ergibt sich auch ein Beweis für das Stattfinden einer Reaktion zwischen Phenolharzresolen und Naturharzen, bzw. fetten Ölen beim gemeinsamen Erhitzen, sowie für die Art und Weise, wie diese Verbindung zustande kommt. Denn es ist selbstverständlich, daß die technischen Resole gleichfalls in dieser Art und Weise reagieren, wenn auch bei diesen die gegenseitige Vernetzung durch die Eigenverharzung des Phenolharzes hinzukommt. Wie diese sich vollzieht, soll an Hand von Modell-Reaktionen in einer weiteren Mitteilung erörtert werden.

## Beschreibung der Versuche

### Herstellung der Phenolalkohole

Die meisten der für die vorliegenden Versuche verwendeten Phenolalkohole sind in der Literatur bereits beschrieben. Es wurden folgende Präparate hergestellt oder verwendet.

#### a) o-Methylolphenole

- a) 2-Oxybenzylalkohol (Saligenin)<sup>9)</sup>.
- b) 3-Methyl-6-oxybenzylalkohol (p-Kresolmonoalkohol)<sup>3)</sup>.
- c) 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol (aus asym.-m-Xylenol)<sup>10)</sup>.
- d) 3-tert. Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol (Darstellung vgl. unten).
- e) 3-Cyclohexyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol (Darstellung vgl. unten).

#### b) p-Methylolphenole

- f) 3,5-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol (aus vic.-m-Xylenol)<sup>11)</sup>.
- g) 2,6-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol (aus symm.-m-Xylenol)<sup>12)</sup>.
- h) 2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzylalkohol (p-Thymotinalalkohol)<sup>3)</sup>.

#### c) Dimethylolphenol

- i) 4-Methyl-2,6-di (oxymethyl)-phenol (p-Kresoldialkohol)<sup>12)</sup>.

Das verwendete Saligenin war ein käufliches Präparat (F. Heyl & Co., Berlin-Oberschöneweide), die anderen Phenolalkohole wurden in Anlehnung an die zitierten Literaturangaben hergestellt. Für die Darstellung der o, p-Dialkylphenolmonoalkohole eignet sich folgende Arbeitsweise, nach der auch die

<sup>9)</sup> Manasse, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3844 (1902).

<sup>11)</sup> Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2036 (1903).

<sup>12)</sup> Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2532 (1907).

beiden bisher noch nicht beschriebenen Phenolalkohole d) und e) erhalten wurden:

Auf 1 Mol des betreffenden Phenols und 1 Mol Natriumhydroxyd (10—20% -ige Lösung) kommen 1,0—1,1 Mol wäßrige Formaldehydlösung einen Tag lang bei Zimmertemperatur oder 3—4 Stunden bei etwa 40° zur Einwirkung. Beim Ansäuern der blanken Lösungen unter Eiskühlung scheidet sich der Monoalkohol entweder sofort in fester Form ab oder er wird nach kurzem Rühren in der Kälte kristallin. Nach dem Absaugen wird er zur Entfernung von eingeschlossenem Alkali mit wenig sehr verd. Säure in einer Reibschale fein verrieben, erneut abgesaugt, gut gewaschen und in einem Vakuum-Exsiccator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Zu den Versuchen wurden die so erhaltenen Rohprodukte verwendet. Sie lassen sich aus niedersiedendem Petroläther sehr gut umkristallisieren.

Die Grundphenole von d) und e), o-Methyl-p-tert.-butylphenol und o-Methyl-p-cyclohexylphenol, wurden durch Umsetzung von o-Kresol mit Trimethylcarbinol bzw. Cyclohexanol in 72% -iger Schwefelsäure bei 60—70° hergestellt. Auf gleiche Weise können aus o- oder p-Alkylphenolen die verschiedensten o,p-Dialkylphenole leicht erhalten werden.

### 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol

Darstellung auf die oben beschriebene Art. Schmp. 64° (aus Petroläther).

2,505 mg Subst.: 6,80 mg  $\text{CO}_2$ , 2,08 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. C 74,17 H 9,35 Gef. C 74,03 H 9,29

### 3-Cyclohexyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol

Darstellung nach oben geschilderter Arbeitsweise. Schmp. 78° (aus Essigester—Petroläther).

2,410 mg Subst.: 6,73 mg  $\text{CO}_2$ , 1,96 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$  Ber. C 76,31 H 9,16 Gef. C 76,16 H 9,10

### Herstellung und Prüfung der Kondensationsprodukte

Der Phenolalkohol wurde mit dem Fremdstoff, von dem im allgemeinen 3—4 Mol auf 1 Mol Methylolgruppen eingesetzt wurden, auf 200—225° erhitzt, wobei bei tiefer siedenden Fremdstoffen diese mit dem abgespaltenen Wasser mehr oder weniger

weitgehend abdestillierten. Gegebenenfalls wurde die völlige Abtrennung des nicht umgesetzten Fremdstoffes i. V. zu Ende geführt. Die weitere Aufarbeitung richtete sich nach der Art des entstandenen Produkts. Meist wurde dieses durch Destillation i. V. abgetrennt. Carbonsäuren konnten vorteilhaft auch unmittelbar aus dem in Äther gelösten Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Sodalösung isoliert werden.

Die Prüfung auf etwa vorhandene Doppelbindungen bei den entstandenen Kondensationsprodukten geschah durch Bestimmung der Jodzahl nach Margosches<sup>13)</sup>, durch Versuche zur katalytischen Hydrierung mit Platinmohr oder Palladium auf BaSO<sub>4</sub> als Katalysatoren, durch Titration mit Benzopersäure und durch Oxydation mit Permanganat. Soweit nicht, wie bei den Umsetzungsprodukten aus  $\alpha$ -Terpineol und Abietinsäure, noch eine zweite Doppelbindung im Fremdstoff vorhanden war, verhielten sich — wenn nicht anders bemerkt — sämtliche neugebildeten Körper als gesättigt. Bei den einzelnen Verbindungen wird hierauf deshalb nicht mehr besonders verwiesen, ebensowenig jeweils auf das Fehlen einer phenolischen Hydroxylgruppe. Dies ergab sich aus der Unlöslichkeit all dieser Produkte in Alkali, sofern sie nicht Carboxylgruppen enthielten. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid blieben sie unverändert und schließlich ergab die Bestimmung der Hydroxylzahlen mit Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch<sup>14)</sup> stets nahe bei Null liegende Werte.

## 2-Phenylchroman

20 g 2-Oxybenzylalkohol wurden mit 100 g stabilisiertem Styrol unter Rühren im Ölbad erhitzt, wobei neben einigen Tropfen Wasser Styrol abdestillierte. Nachdem 70 g davon zurückgewonnen waren, wurde die inzwischen sehr zäh gewordene Masse i. V. weiterdestilliert, wobei zwischen 190 und 230° 21 g einer farblosen Flüssigkeit aufgefangen wurden, die bei erneuter Destillation den Sdp.<sub>16</sub> 190° aufwies. Sie konnte beim Anreiben mit Methanol zum Erstarren gebracht werden. Nach Umkrystallisation aus Alkohol Schmp. 45° [in Übereinstimmung

<sup>13)</sup> B. M. Margosches, W. Hinner u. L. Friedemann, Z. angew. Chem. **37**, 334 (1924).

<sup>14)</sup> Fette und Seifen **44**, 150 (1937).

mit den Literaturangaben<sup>9)</sup>]. Die Substanz war leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

2,465 mg Subst.: 7,73 mg CO<sub>2</sub>, 1,56 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 85,67 H 6,72 Gef. C 85,52 H 7,03

### 6,8-Dimethyl-2-phenylchroman

25 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und 100 g Styrol wurden in gleicher Weise wie beim vorhergehenden Versuch kondensiert und aufgearbeitet. Hierbei wurden 31 g Hauptdestillat mit Sdp.<sub>14</sub> 195° erhalten; das fast farblose Öl konnte nicht krystallisiert werden.

### 6,8-Dimethyl-2,3-hydrindochroman

25 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und 100 g Inden wurden in gleicher Weise wie in den vorhergehenden Versuchen kondensiert und durch Destillation aufgearbeitet. Schwach gelblich gefärbtes Öl mit Sdp.<sub>14</sub> 205°.

### 3 (oder 2), 8-Dimethyl-6-tert.-butyl-chroman-2 (oder 3)-carbonsäure

41 g 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 86 g Crotonsäure wurden im Laufe einer Stunde bis auf 200° erhitzt und anschließend die unveränderte Crotonsäure bei Normaldruck abdestilliert bis zu einer Endtemperatur von etwa 230° im Destillationsrückstand (47 g). Dieser wurde in Äther gelöst und daraus durch Ausschütteln mit Sodalösung 25 g Chromancarbonsäure gewonnen. Nach mehrfacher Umkrystallisation aus Essigester-Petroläther betrug ihr Schmp. 164°.

2,454 mg Subst.: 6,59 mg CO<sub>2</sub>, 1,88 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 73,23 H 8,46 Gef. C 73,24 H 8,57

100 mg Subst. verbr. 3,85 ccm n/10-NaOH. Ber. 1 Carboxyl 3,81 ccm. — 10,0 mg in 115,8 mg Campher  $\Delta = 13,2^\circ$ .

Ber. M. 262 Gef. M. 262.

### 3 (oder 2), 8-Dimethyl-6-cyclohexyl-chroman-2 (oder 3)-carbonsäure

Aus 40 g 3-Cyclohexyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 174 g Crotonsäure wurde in gleicher Weise wie im vorhergehenden

den Versuch die entsprechende Chromancarbonsäure dargestellt Schmp. 158° (aus Essigester-Petroläther).

2,549 mg Subst.: 7,01 mg CO<sub>2</sub>, 1,98 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 74,95 H 8,40 Gef. C 75,00 H 8,69

#### 8-Methyl-6-tert.-butyl-chroman-2,3-dicarbonsäure

50 g 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 175 g Maleinsäurediäthylester wurden bis auf 220° erhitzt, worauf der nicht umgesetzte Ester i. V. abdestilliert wurde. Der harzige Rückstand (69,5 g) wurde mit 60 g 33%-iger NaOH zwei Stunden verseift. Nach dem Ansäuern wurde das Harz in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit Sodalösung 37 g Dicarbonsäure erhalten, die, aus Essigester-Alkohol umkrystallisiert, bei 245° schmolz.

2,503 mg Subst.: 6,04 mg CO<sub>2</sub>, 1,61 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 65,72 H 6,90 Gef. 65,81 H 7,19

Bei mehrstündigem Kochen dieser Säure mit Essigsäureanhydrid und Abdampfen desselben i. V. wurde ein Anhydrid erhalten, dessen Krystallisation nicht gelang. Die Verseifung desselben mit verdünnter Lauge ergab eine in Lösungsmitteln gut lösliche Dicarbonsäure mit Schmp. 222° (aus Essigester-Petroläther). Diese Säure war zu der Ausgangssäure isomer und zeigte beim Mischschmelzpunkt keine Depression. Beim Schmelzen ging sie leicht wieder in das Anhydrid über, stellte also offensichtlich die cis-Form der Dicarbonsäure dar.

Durch Kochen mit Alkohol + ein Tropfen Schwefelsäure wurde in üblicher Weise aus ihr der Diäthylester hergestellt und dieser nach Hückel-Goth<sup>8)</sup> mit Natriummethylatlösung behandelt und verseift. Hierbei wurde wieder die schwerlösliche trans-Säure mit dem Schmp. 245° erhalten.

#### 6-Methylchroman-2,3-dicarbonsäure

30 g 3-Methyl-6-oxybenzylalkohol (p-Kresolmonoalkohol) und 140 g Maleinsäuredimethylester wurden in der üblichen Art kondensiert. Nach Abdestillieren des unveränderten Maleinsäureesters wurde der Rückstand (32 g) i. V. weiterdestilliert bis die Temperatur im Kolben 270° betrug. Hierbei wurden 8 g hochsiedendes Destillat erhalten, welches aus einem alkali-

unlöslichen und einem alkalilöslichen Anteil bestand. Bei letzterem, dessen Alkalilösung intensiv gelb-grün gefärbt war, handelte es sich — dem Geruch nach zu schließen — um Phenolaldehyde, wie sie von Zinke<sup>15)</sup> bei der Verharzung des p-Kresoldialkohols aufgefunden wurden. Der in Alkali nicht lösliche Teil wurde verseift und ergab 1,2 g einer Dicarbonsäure, die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war. Schmp. 247,5<sup>0</sup> (aus Alkohol).

2,498 mg Subst.: 5,62 mg CO<sub>2</sub>, 1,19 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 60,99 H 5,12 Gef. C 61,36 H 5,33

Auch der Destillationsrückstand (24 g) enthielt noch ankondensierten Maleinsäureester, wie die mit 169 gefundene VZ zeigte.

#### Kondensation mit p-Kresoldialkohol

30 g p-Kresoldialkohol wurden mit 120 g Maleinsäurediäthylester umgesetzt und dessen Überschuß durch Destillation entfernt. Der Rückstand (39 g) wurde verseift und in Äther aufgenommen. Mittels Sodalösung wurde eine Trennung in verschiedene harzige, Säuregruppen enthaltende Fraktionen herbeigeführt.

- |             |        |        |          |
|-------------|--------|--------|----------|
| 1. Fraktion | 20,0 g | SZ 196 | OH—Z 264 |
| 2. „        | 4,5 g  | SZ 119 |          |
| 3. „        | 7,5 g  | SZ 38  |          |

Für eine Verbindung, die sich aus vier Phenolkernen mit drei Hydroxylgruppen und einer durch Chromanringbildung ankondensierten Maleinsäure aufbauen würde, ergäbe sich SZ 184 und OH-Z 276. Demnach kommt die Fraktion 1 einer solchen Zusammensetzung nahe.

#### 6,8-Dimethylchroman-2,3-dicarbonsäure

5 g Di-(3,5-dimethyl-6-oxybenzyl)äther, über dessen Darstellung an anderer Stelle berichtet werden soll, wurden mit 25 g Maleinsäurediäthylester in üblicher Weise umgesetzt und durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Der zwischen 200 und 240<sup>0</sup> übergehende Anteil (5 g) ergab bei der Verseifung 3 g einer Dicarbonsäure, die anfänglich zwischen 195 und 225<sup>0</sup>

<sup>15)</sup> A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. (2) 152, 141 (1939).

schmolz. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Essigester stieg der Schmp. auf 220—235°. Offenbar liegt hier ein Gemisch von cis- und trans-Säure vor.

2,563 mg Subst.: 5,85 mg CO<sub>2</sub>, 1,30 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 62,37 H 5,64 Gef. C 62,25 H 5,67

#### 6,8-Dimethyl-2 (oder 3)-oxymethylchroman

40 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 100 g Capronsäureallylester in üblicher Weise durch Erhitzen auf 220° umgesetzt und durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Das bei 14 mm Hg zwischen 240 und 260° übergehende Destillat (23,5 g) erstarrte beim Abkühlen sofort krystallinisch. Es wurde verseift und aus der Seifenlösung durch Äther der neugebildete Alkohol ausgeschüttelt. Er wurde mehrfach aus Essigester-Petroläther umkrystallisiert und schmolz schließlich bei 96°.

2,462 mg Subst.: 6,75 mg CO<sub>2</sub>, 1,90 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,95 H 8,39 Gef. C 74,77 H 8,63

#### Kondensation mit α-Terpineol

30 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 120 g krystallisiertem α-Terpineol umgesetzt und durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Das von 200—240° übergehende Destillat wurde in Äther gelöst und durch Ausschütteln mit Lauge und Nachwaschen mit Wasser von phenolischen Bestandteilen befreit. Nach erneuter Destillation ging das Kondensationsprodukt bei 215—220° unter 12 mm Druck über und erstarrte zu einem schwach hellgelb gefärbten Harz (16 g), welches nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Offenbar ist hier die aus dem α-Terpineol stammende Hydroxylgruppe zum Teil abgespalten worden, so daß ein Gemisch von Alkohol und ungesättigtem Kohlenwasserstoff vorliegt. Tatsächlich erwies sich das Kondensationsprodukt gegen Brom und Permanganat als ungesättigt; ein durch Kochen mit Essigsäureanhydrid<sup>16)</sup> dargestelltes Acetat ergab nur die VZ 47, während sich für das Acetat des Kondensationsprodukts mit Terpeneol 170 errechnen würde.

<sup>16)</sup> Die Bestimmung der OH-Z versagt bei tertiären Hydroxylgruppen.



## Kondensation mit Ölsäure

38 g 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 260 g frisch destillierte Ölsäure wurden bis 230° erhitzt, worauf die überschüssige Ölsäure bei 2 mm Druck abdestilliert wurde. Der 59 g wiegende Rückstand (bei 280° im Kolben) wurde in Äther gelöst und das saure Kondensationsprodukt mit Sodaauslösung ausgezogen. Nach der Aufarbeitung bildete es ein dunkelbraunes zähflüssiges Öl, welches sich als völlig gesättigt erwies und keine Hydroxylgruppe enthielt.

1,0 g Subst. verbr. 4,23 ccm n/2-NaOH.

$C_{30}H_{50}O_3$  Ber. 1 Carboxyl 4,36 ccm

Der aus dem Kondensationsprodukt dargestellte Cyclohexylester war ebenfalls ölig.

## Kondensation mit Abietinsäure

Zur Umsetzung gelangten 42 g 3-tert.-Butyl-5-methyl-6-oxybenzylalkohol und 131 g Abietinsäure, welche durch Hochvakuumdestillation von Kolophonium und nachfolgende Krystallisation des Destillats aus Aceton dargestellt wurde. Aufarbeitung wie im vorhergehenden Versuch. Aus dem Sodaauszug wurden 53 g helles Harz erhalten, welches mit keinem Lösungsmittel zur Krystallisation gebracht werden konnte.

1,0 g Subst. verbr. 4,43 ccm n/2-NaOH.

$C_{32}H_{46}O_3$  Ber. 1 Carboxyl 4,18 ccm.

Das Harz enthielt vermutlich noch etwas Abietinsäure, deren restlose Abtrennung sehr schwierig ist.

## 3 (oder 2), 6,8-Trimethyl-benzopyran-2 (oder 3)-carbonsäure und deren Äthylester

40 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 100 g Acetessigester auf 200° erhitzt, wobei dieser allmählich abdestillierte. Die letzten Reste des Acetessigesters wurden im Vakuum entfernt. Der 63 g betragende Rückstand erstarrte bereits beim Abkühlen zu einem Krystallbrei. Die abgesaugten Krystalle wurden mehrfach aus Methanol umkrystallisiert und schmolzen schließlich bei 75,5°. Sie färbten sich schnell gelblich und weniger reine Präparate verschmierten bald unter Gelb- und Grünfärbung. Gegen Brom und Permanganat ver-

hielt sich die Substanz ungesättigt, doch konnte bei Versuchen zur katalytischen Hydrierung mit Platinmohr oder Palladium auf  $\text{BaSO}_4$  nicht die geringste Wasserstoffaufnahme erreicht werden.

2,530 mg Subst.: 6,74 mg  $\text{CO}_2$ , 1,69 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_8$  Ber. C 73,13 H 7,37 Gef. C 72,66 H 7,47

100 mg Subst. verbr. 95 mg Jod; Ber.  $\bar{F}_1$  103 mg Jod.

Durch Verseifung des Esters wurde die Trimethylbenzopyrancarbonsäure selbst erhalten, die sich ebenfalls nicht katalytisch hydrieren ließ. Schmp. 230—235° (Zers.) nach Krystallisation aus Alkohol.

2,475 mg Subst.: 6,47 mg  $\text{CO}_2$ , 1,54 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_8$  Ber. C 71,52 H 6,46 Gef. C 71,29 H 6,96.

#### 6,8-Dimethyl-2 (oder 3)-phenyl-benzopyran-3 (oder 2)-carbonsäure

8 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 18,5 g Phenylpropioisäureester bis auf 200° gebracht. Bei dieser Temperatur setzte eine exotherme Reaktion ein, wodurch sich die Masse bis auf 250° erhitzte. Nach dem Abkühlen wurde durch Vakuumdestillation aufgearbeitet. Neben 7,5 g unverändertem Ester wurden zwischen 270 und 300° bei 15 mm Druck 8,8 g Hauptdestillat und 7,4 g Rückstand erhalten. Ersteres wurde verseift, angesäuert, in Äther aufgenommen und mit Sodalösung ausgezogen. Beim Ansäuern derselben schied sich ein braunes Öl ab, in welchem sich nach mehreren Tagen Krystalle zeigten. Sie wurden isoliert und mehrfach aus Essigester umkrystallisiert. Die Analyse der unter Zersetzung bei 205—208° schmelzenden Substanz stimmt einigermaßen mit der erwarteten Dimethyl-phenyl-benzopyrancarbonsäure überein.

2,545 mg Subst.: 7,15 mg  $\text{CO}_2$ , 1,32 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$  Ber. C 77,11 H 5,76 Gef. C 76,62 H 5,80

#### Versuche, bei welchen keine Chroman- oder Benzopyranbildung zustande kam

##### Versuche mit p-Oxybenzylalkoholen

10 g 3,5-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol wurden wie üblich mit 40 g Maleinsäurediäthylester erhitzt und destilliert. Es

hinterblieben nur 9 g Rückstand, eine Menge, die annähernd dem Härtungsrückstand des Phenolalkohols entspricht. Demnach war schon gewichtsmäßig zu erkennen, daß eine nennenswerte Kondensation mit dem Fremdstoff nicht stattgefunden haben konnte. Tatsächlich ergab die weitere Aufarbeitung nur Produkte, die bei der Verharzung des Phenolalkohols für sich auch entstehen.

In ähnlicher Weise wurden nach dem Erhitzen von 12 g 2,6-Dimethyl-4-oxybenzylalkohol und 60 g Maleinsäureester nur 11 g Rückstand und bei einem Versuch mit 11 g 2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzylalkohol und 55 g Maleinsäureester nur 9,5 g Rückstand erhalten. In keinem Falle hatte demnach eine Bindung von Fremdstoff stattgefunden.

### Versuche mit Methylolgruppen enthaltende Phenoläthern

#### a) mit 3,5-Dimethyl-6-methoxybenzylalkohol

3,5-Dimethylol-6-oxybenzylalkohol wurde mit Dimethylsulfat an der phenolischen Hydroxylgruppe veräthert. Der Phenoläther, der durch sorgfältiges Ausschütteln mit verdünnter Lauge von unverändertem Phenolalkohol befreit worden war, blieb ölig.

25 g dieses Äthers wurden mit 50 g Crotonsäure bis auf 230° erhitzt, wobei diese fast restlos abdestillierte. Die letzten Reste der Crotonsäure wurden i. V. entfernt. Als Rückstand dieses Äthers blieben 24 g eines festen Harzes, welches praktisch keine freien Säuregruppen enthielt, jedoch einen geringen Teil Crotonsäure in Esterform gebunden hatte (SZ 19; VZ 68).

#### b) mit p-Kresoldialkohol-benzyläther

Der Benzyläther des p-Kresoldialkohols wurde in alkalischer Lösung mit Benzylchlorid dargestellt. Schmp. 111,5°.

52 g des Äthers wurden mit 70 g Crotonsäure in gewohnter Weise erhitzt und destilliert. Rückstand 64 g, davon ein kleiner Teil gehärtet, der Rest ölig. Die Gewichtszunahme beruhte in diesem Fall jedoch nur auf Esterbindung der Crotonsäure, wie aus der sehr niedrigen SZ 16 und der hohen VZ 116 hervorging.

Bei einem Versuch, der mit 42 g des Äthers und 142 g Crotonsäurebutylester durchgeführt wurde, hinterblieben nur 41 g Rückstand.

#### Versuche mit zu niedrig siedenden Fremdstoffen

a) 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol konnte in der üblichen Weise weder mit Crotonaldehyd noch mit Cyclohexen umgesetzt werden, da diese abdestillierten, ohne daß die Reaktions-temperatur erreicht wurde.

b) 40 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 100 g Cyclohexen im Bombenrohr auf 240° gebracht. Hierbei trat Wasserabscheidung ein, jedoch ergab die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nur 38 g Rückstand, der kein gebundenes Cyclohexen mehr erkennen ließ, sondern nur aus Eigenverharzungsprodukten des Phenolalkohols bestand.

c) 11 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol und 32 g Phenylacetylen wurden unter Abdestillieren des letzteren bis auf 190° gebracht und durch kurzes Evakuieren bei dieser Temperatur von dem Kohlenwasserstoff restlos befreit. Rückstand 10,5 g; er bestand nur aus Eigenverharzungsprodukten des Phenolalkohols.

#### Versuche mit Furanderivaten

a) 40 g 3,5-Dimethyl-6-oxybenzylalkohol wurden mit 100 g frisch destilliertem Furfurol bis auf 220° erhitzt und in üblicher Weise destilliert. Auch hier ergab sich keine Mengenzunahme im Rückstand. Mittels Hydroxylaminchlorhydrat konnten in diesem keine Carbonylgruppen festgestellt werden.

b) 40 g des obigen Phenolalkohols und 100 g Brenzschleimsäure ergaben nach der Destillation nur 39 g Rückstand mit SZ 14 und VZ 38. Demnach konnten höchstens sehr geringe Mengen der Brenzschleimsäure esterartig gebunden worden sein.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. S. Kautz (Chemisches Institut der Universität Freiburg/Br.) ausgeführt.