

Über Chlormethylverbindungen. IV^{1) 2) 3)}

Zur Synthese von Bis-hydroxymethyl-toluolen und ihren Derivaten

VON GERHARD DRECHSLER und ROLF ZWINTZSCHER

Inhaltsübersicht

Zur Charakterisierung von Bis-chlormethyl-toluolen wurden die entsprechenden Bis-hydroxymethyl-toluole sowie ihre Acetate, Benzoate, p-Nitrobenzoate und Phenyläther dargestellt.

Von den sechs theoretisch möglichen isomeren Bis-hydroxymethyl-toluolen waren bisher nur das 3,5- und das 2,4-Isomere bekannt.

Das erstere wurde von ROBINET und COLSON⁴⁾ aus 3,5-Bis-chlormethyl-toluol^{5) 6)} und von STRATING und BACKER⁷⁾ aus 3,5-Bis-brommethyl-toluol⁸⁾ dargestellt. Das letztere gewannen HJELT und GADD⁹⁾ aus 2,4-Bis-brommethyl-toluol und GRIEHL¹⁰⁾ aus 2,4-Bis-chlormethyl-toluol durch Verseifung.

Zur Gewinnung weiterer Bis-hydroxymethyl-toluole wählten wir, im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit¹⁾, den Weg über die Chlormethyl-

1) 1. Mitteil.: G. DRECHSLER, J. prakt. Chem. **19**, 283 (1963).

2) 2. Mitteil.: G. DRECHSLER, Z. Chem. **3**, 104 (1963).

3) 3. Mitteil.: G. DRECHSLER, J. prakt. Chem. **22**, 282 (1963).

4) G. ROBINET u. A. COLSON, Bull. Soc. chim. France [2] **40**, 110 (1883).

5) G. ROBINET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **96**, 501 (1883); Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 965 (1883).

6) A. SCHONNE, E. BRAYE u. A. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. Belgique **62**, 155 (1953); C. A. **48**, 9341 (1954).

7) J. STRATING u. H. J. BACKER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **62**, 57 (1943); im C. 1943 II, 119 ist der Siedepunkt des 3,5-Bis-hydroxymethyl-toluols nicht richtig angegeben. An Stelle von „Kp. 128/15“ muß es, entsprechend der Angabe in der Originalarbeit, richtig „Kp. 128/0,15“ heißen.

8) J. v. BRAUN u. O. ENGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 283 (1925).

9) E. HJELT u. M. GADD, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 867 (1886).

10) W. GRIEHL, Faserforsch. u. Textiltechn. **4**, 464 (1953); C. A. **49**, 6886 (1955).

lierung der drei isomeren Xylole und die anschließende partielle Chlorierung der Mono-chlormethyl-xylole zu den betreffenden Bis-chlormethyl-toluolen und ihre Verseifung.

1. Chlormethylierung des o-, m- und p-Xylole und anschließende partielle Chlorierung der Mono-chlormethyl-xylole

Die Chlormethylierung der drei Isomeren des Xylole wurde nach v. BRAUN und NELLES¹¹⁾ vorgenommen.

Die Chlorierung von Chlormethylxylole ist in einem kanadischen Patent¹²⁾ beschrieben. Sie erfolgte mit Sulfurylchlorid und Benzoylperoxyd und bezieht sich nur auf die Gewinnung von 1, 2, 4-Tris-chlormethyl-benzol. Über die Darstellung von Bis-chlormethyl-toluolen durch partielle Chlorierung liegen noch keine Literaturangaben vor.

Bei der praktischen Durchführung der partiellen Chlorierung der Chlormethylxylole trat mitunter Verharzung ein. Es wurde beobachtet, daß die Ausbeuten sanken, wenn das Reaktionsprodukt nach der Chlorierung undurchsichtig war. Die während der Chlorierung eingetretene Kondensation setzte sich dann bei der anschließenden Destillation meist verstärkt fort.

Der Grad der Verharzung ist vor allem vom Alter und von der Reinheit der verwendeten Chlormethylxylole sowie von der Chlorierungstemperatur und der Art der Belichtung abhängig. Einige Zeit gestandenes Chlormethylxylole verharzte bei der Chlorierung unter Belichtung mit einer 200-W-Glühlampe bei 110° zu einem beträchtlichen Teil, was sich durch eine ungewöhnlich starke Chlorwasserstoffentwicklung zu erkennen gab. Diese hörte nach Ausschalten der zusätzlichen Lichtquelle allmählich auf, setzte aber beim Einschalten sofort wieder ein. Die Ausbeute an Bis-chlormethyl-toluol betrug in diesen Fällen nur etwa 21% gegenüber der mit diffusem Tageslicht erzielten von ~ 42%.

Besonders stark trat die Kondensation bei Belichtung mit UV-Licht ein. Statt einer Gewichtszunahme war in mehreren Fällen sogar eine ständige Gewichtsverminderung festzustellen, und das Reaktionsprodukt bildete schon nach kurzer Zeit eine hochviskose rötliche Masse. Dieses Produkt, noch einige Zeit erhitzt, ergab unter starker Chlorwasserstoffentwicklung ein sprödes Harz, das sich zu einem weißen Pulver vom Fp. 120—125° zerreiben ließ.

Die Verharzung konnte weitgehend vermieden werden, wenn zur Chlorierung nur frisch hergestelltes bzw. gewaschenes und über Natriumsulfat getrocknetes Chlormethylxylole verwendet wurde. Sie konnte auch weit-

¹¹⁾ J. v. BRAUN u. J. NELLES, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1094 (1934).

¹²⁾ M. KULKA, Can. Pat. 492592 (1953); C. A. **50**, 7129 h (1956).

gehend verhindert werden, wenn die Chlorierung etwa 15 bis 20 Minuten nach ihrem Beginn unterbrochen, das Reaktionsgemisch durch eine Fritte in einen anderen Kolben gesaugt und dann, nach Durchleiten von Stickstoff, weiter chloriert wurde.

Die letztere Maßnahme basiert auf der Beobachtung, daß zu Beginn der Chlorierung vielfach in geringer Menge eine feste weiße Substanz entsteht, die unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist und offensichtlich ein Kondensationsprodukt darstellt. Es konnte festgestellt werden, daß sich an diesen Substanzpartikeln besonders lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt und sie somit vermutlich die weitere Verharzung katalysieren. Nach Abtrennung der festen Teilchen wurde im allgemeinen kein wesentlicher Fortgang der Verharzung mehr beobachtet.

Bei der Chlorierung der Chlormethylxylole sind als Nebenprodukte vor allem Verbindungen vom Typus des Benzalchlorids zu erwarten. Das Vorliegen derartiger Verbindungen wurde nachgewiesen. So ergab beispielsweise die wiederholte fraktionierte Destillation des Chlorierungsproduktes des 1,4-Dimethyl-2-chlormethyl-benzols einen flüssigen Anteil, der sich mit verdünnter Alkalilauge zu einer öligen benzaldehydartig riechenden Flüssigkeit verseifen ließ. Die Flüssigkeit lieferte in essigsaurer Lösung ein rotes p-Nitrophenylhydrazon vom Fp. 170—180°. Durch diese Nebenreaktion werden die verhältnismäßig geringen Ausbeuten von durchschnittlich nur etwa 50% an Bis-chlormethyl-toluol verständlich.

Zur Ermittlung der günstigsten Chlorierungstemperatur wurde die Abhängigkeit der Reaktionszeit von der Temperatur bestimmt. Es zeigte sich, daß die Chlorierungszeit bei Temperaturen unter 100° stark ansteigt. Als günstig erwies es sich, unter Berücksichtigung aller anderen Faktoren (Verharzung usw.), eine Chlorierungstemperatur von etwa 110—130° einzuhalten.

Die Chlormethylierung des p-Xylols und anschließende Chlorierung des entstandenen 1,4-Dimethyl-2-chlormethyl-benzols lieferte 2,4- und 3,4-Bis-chlormethyl-toluol im Mengenverhältnis von etwa 1 : 2. Das flüssige und bei -50° nicht erstarrende 3,4-Isomere konnte nicht völlig gereinigt werden.

Die Chlormethylierung des m-Xylols und Chlorierung des gebildeten 2,4-Dimethyl-1-chlormethyl-benzols lieferte, in Übereinstimmung mit der Theorie, 2,5- und 3,4-Bis-chlormethyl-toluol. Das Mengenverhältnis des abgetrennten 2,5-Isomeren zu dem bei -25° nicht mehr erstarrenden Anteil (im wesentlichen 3,4-Bis-chlormethyl-toluol) betrug etwa 1 : 5. Auch hier konnte das 3,4-Bis-chlormethyl-toluol nicht völlig gereinigt werden.

Die Chlormethylierung und Chlorierung des o-Xylols ließ wegen der Schwierigkeit der Trennung der beiden Mono-chlormethyl-xylole-Isomeren¹¹⁾

theoretisch die Bildung von 2,3-, 2,4-, 2,5- und 2,6-Bis-chlormethyl-toluol nebeneinander erwarten. Aus dem Gemisch abgetrennt werden konnte jedoch nur der größte Teil des 2,5-Bis-chlormethyl-toluols.

2. Gewinnung der Hydroxymethyltoluole und ihrer Derivate

Die Darstellung der Hydroxymethyltoluole erfolgte durch Veresterung der entsprechenden Chlormethyltoluole mit Kaliumacetat und Verseifung der Bis-acetoxymethyl-toluole. Auf diese Weise konnten das 2,4-, 2,5- und 3,4-Bis-acetoxymethyl-toluol (s. Tab. 1) und die entsprechenden freien Hydroxymethyl-Verbindungen (Tab. 1) gewonnen werden.

Zur Darstellung des 2,3- und 2,6-Bis hydroxymethyl-toluols wurde das aus o-Xylol erhaltene untrennbare Chlorierungsgemisch nach dem Ausfrieren des 2,5-Bis-chlormethyl-toluols ebenfalls mit Kaliumacetat verestert. Beim Verseifen des Diacetatgemischs bildete sich eine viskose Flüssigkeit, die nach mehrtägigem Stehen bei 0° Kristalle abschied. Sie erwiesen sich, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgeht, als ein Gemisch aus 2,4- und 2,6-Bis-hydroxymethyl-toluol.

Die Trennung der beiden Alkohole, von denen das 2,4-Bis-hydroxymethyl-toluol stark überwog, gelang durch fraktionierte Kristallisation unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Chloroform ist besonders geeignet, weil sich 2,4-Bis-hydroxymethyl-toluol darin in der Wärme recht gut, 2,6-Bis-hydroxymethyl-toluol dagegen nur schwer löst. Diese Löslichkeitsunterschiede werden aber erst offenbar, wenn das 2,4-Bis-hydroxymethyl-toluol weitgehend entfernt ist. Der hochschmelzende Anteil besteht dann aus reinem 2,6-Bis-hydroxymethyl-toluol.

Die Identifizierung des 2,4-Bis-hydroxymethyl-toluols erfolgte durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester (Fp. danach 79°) und Darstellung des Dibenzoats und Di-p-nitrobenzoats (Tab. 1). Die Konstitution der anderen, in Chloroform schwer löslichen Substanz wurde durch Oxydation mit Salpetersäure ermittelt, wobei 2-Methyl-isophthalsäure (Fp. 227-229°) entstand. Die Hydroxymethylgruppen stehen also in der fraglichen Verbindung in 2,6-Stellung.

Das Filtrat, aus dem die beiden eben beschriebenen Bis-hydroxymethyltoluole abgetrennt worden waren, wurde destilliert. Nach einigen Tagen zeigte sich bei 0° wiederum Kristallbildung. Diese Kristallisation setzte jedoch zum Unterschied von der vorhergehenden nur sehr zögernd ein und hielt wochenlang an. Die Kristalle und die sie umgebende Mutterlauge lieferten dasselbe Di-p-nitrobenzoat. Durch fraktionierte Kristallisation ließ es sich in drei Anteile zerlegen. Die Hauptmenge, die im wesentlichen aus dem Di-p-nitrobenzoat des noch unbekanntem 2,3-Bis-hydroxymethyl-toluols bestehen dürfte, schmolz bei etwa 146°. Ihre völlige Reinigung gelang nicht.

Tabelle 1

Bis-hydroxymethyl-toluole und ihre Derivate R = H₃C

Bis-	hydroxymethyl-tolol R = OH		acetoxymethyl-tolol R = OOCCH ₃		benzyl-oxy- methyl-tolol R = OOC-	[4-nitro-benzoyl- oxymethyl]-tolol R = OOC-	phenoxy-methyl- tolol R = O-
	Siedepunkt °C/Torr	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C/Torr	Brechung n _D ²⁰	Schmelzpunkt °C	Schmelzpunkt °C	Schmelzpunkt °C
2,3- 2,4-	~190/11*) —	— 79 77,5 ⁹⁾ 82 ¹⁰⁾	— 182/12	— 1,5073	— 62	~146*) 157	— 69 ¹³⁾
2,5- 2,6- 3,4- 3,5-	— — — 190/20 ⁴⁾ 128/0,15 ⁷⁾	81 127 70 — 40 ⁷⁾	184/11 — 180—181/14 244/120 ⁴⁾ 175—177/9 ⁷⁾	1,5071 — 1,5066 —	63 86 88,5 45	178—179 208 149—150 150—151	129 — 85 88—89

*) noch verunreinigt mit 2, 4- und 2, 6-Isomeren

¹³⁾ M. SOMMELET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 180, 1349 (1925).

Ein weiterer Teil schmolz bei etwa 157°, dem Schmelzpunkt des reinen 2, 4-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluols. Außerdem wurde eine kleine Menge 2, 6-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol (Fp. 208°; zum Unterschied von den bei 146° und 157° schmelzenden Estern in Essigester praktisch unlöslich) isoliert. Das Filtrat erwies sich also als ein Gemisch aus 2, 3-, 2, 4- und geringen Mengen 2, 6-Bis-hydroxymethyl-toluol.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß das ursprüngliche Gemisch der Chlormethylierung von o-Xylol und anschließenden Chlorierung tatsächlich alle vier theoretisch möglichen Bis-chlormethyl-toluole (das 2, 3-, 2, 4-, 2, 5- und 2, 6-Isomere) enthält.

Zur weiteren Charakterisierung der Bis-chlormethyl- und -hydroxymethyl-toluole wurden noch die entsprechenden Bis-phenoxy-methyl-toluole (s. Tab. 1) dargestellt.

Experimenteller Teil

Partielle Chlorierung von 2-Chlormethyl-p-xylol

In 154,6 g (1 Mol) 2-Chlormethyl-p-xylol¹⁴⁾ wurde unter Belichtung mit einer 200-W-Glühlampe bei 110° bis zur berechneten Gewichtszunahme von 34,5 g unter Rühren Chlor eingeleitet. Beim Auftreten einer geringen Trübung nach etwa 15—20 Minuten wurde das Reaktionsprodukt durch eine Fritte (G 3) gesaugt und in einem anderen Kolben nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff weiter chloriert. Das Produkt wurde mit 50 ml Äther versetzt, mit stark verdünnter Alkalilauge geschüttelt, mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Der Rückstand wurde sofort und möglichst schnell ohne Fraktionierung so weit wie möglich im Vakuum abdestilliert.

Die anschließend fraktionierte Destillation durch eine 30 cm hoch mit Raschigringen gefüllte Kolonne ergab u. a. 76,5 g Destillat vom Kp.₁₅ 137—160°. Dieses wurde zur Abtrennung des festen 2, 4-Bis-chlormethyl-toluols vom 3, 4-Bis-chlormethyl-toluol und den flüssigen Nebenprodukten mit Aceton/CO₂ so stark gekühlt, daß die gesamte Substanz vollkommen erstarrte (Reiben mit Glasstab). Die kristalline Masse wurde in eine gekühlte Fritte G 3 übergeführt und bei etwa —25° abgesaugt. In der Fritte blieb das 2, 4-Bis-chlormethyl-toluol zurück. Es wurde sorgfältig auf Ton von anhaftenden flüssigen Anteilen befreit und aus Äthanol umkristallisiert. Schon durch einmaliges Absaugen der Flüssigkeit konnte die Hauptmenge des 2, 4-Bis-chlormethyl-toluols entfernt werden. Der Prozeß wurde noch ein- bis zweimal wiederholt. Insgesamt wurden so 14,9 g 2, 4-Bis-chlormethyl-toluol abgetrennt, Fp. 43°.

Die Filtrate wurden erneut fraktioniert, bis das 3, 4-Bis-chlormethyl-toluol konstant bei 140°/16 Torr übergang.

Insgesamt wurden 30,5 g 3, 4-Bis-chlormethyl-toluol gewonnen.

C₉H₁₀Cl₂ (189,1) ber.: Cl 37,5; gef.: Cl 38,0¹⁴⁾.

Gesamtausbeute an 2, 4- und 3, 4-Bis-chlormethyl-toluol:

45,4 g (35,4% d. Th., bezogen auf umgesetzte Menge 2-Chlormethyl-p-xylol).

¹⁴⁾ Die Analyse erbrachte, trotz wiederholter Destillation, keine besseren Werte. Auf eine weitere Reinigung mit anderen Methoden wurde verzichtet, weil die Analysen des aus obiger Substanz dargestellten Diacetats und Diphenyläthers gut stimmende Werte ergaben und das 3, 4-Bis-chlormethyl-toluol auf anderem Wege¹⁾ analysenrein erhalten werden konnte.

Partielle Chlorierung von 4-Chlormethyl-m-xylol

Analog der Chlorierung des 2-Chlormethyl-p-xylols. Aus den bei 137—160°/16 Torr siedenden Fraktionen wurden durch Ausfrieren bei -25° und mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol 13,4 g 2,5-Bis-chlormethyl-toluol, Fp. 58—59°, erhalten.

$C_9H_{10}Cl_2$ (189,1) ber.: Cl 37,5%; gef.: Cl 37,7%.

Die erneute Fraktionierung der Filtrate ergab 67 g 3,4-Bis-chlormethyl-toluol, Kp.₁₆ 140°.

Gesamtausbeute an Bis-chlormethyl-toluolen: 80,4 g (61,4% d. Th., bezogen auf umgesetzte Menge 4-Chlormethyl-m-xylol).

Partielle Chlorierung des durch Chlormethylierung von o-Xylol erhaltenen Gemisches aus 3- und 4-Chlormethyl-o-xylol

Analog der Chlorierung des 2-Chlormethyl-p-xylols. Aus den bei 133—160°/12 Torr siedenden Fraktionen wurden durch wiederholtes Ausfrieren bei +5° 18 g 2,5-Bis-chlormethyl-toluol abgetrennt. (Bei tieferer Temperatur war keine Abtrennung flüssiger Anteile möglich.) Es hinterblieben 64,8 g Filtrat (= 2,3-, 2,4-, 2,6- und möglicherweise noch etwas 2,5-Bis-chlormethyl-toluol).

Gesamtausbeute an Bis-chlormethyl-toluolen: 82,8 g (61% d. Th., bezogen auf umgesetzte Menge Chlormethyl-xylol-Gemisch).

Bis-acetoxymethyl-toluole

Die heiße Lösung von 18,9 g (0,1 Mol) des betreffenden Bis-chlormethyl-toluols in 25 ml Eisessig wurde in kleinen Portionen zur siedenden Lösung von 29,4 g (0,3 Mol) wasserfreiem Kaliumacetat in ~18 ml Eisessig gegeben, wobei unter starker Selbsterwärmung sofort Reaktion unter Abscheidung von KCl eintrat. Nach Zugabe des gesamten Bis-chlormethyl-toluols wurde noch drei Stunden unter Rückfluß gekocht, mit Wasser bis zur Lösung des Kaliumchlorids versetzt und ausgeäthert. Die Destillation der gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Lösung ergab den gewünschten Ester. Ausbeute: ~19 g (~86% d. Th.).

$C_{13}H_{16}O_4$ (236,3) ber.: C 66,08; H 6,83;

2,4-Bis-acetoxymethyl-toluol gef.: C 66,27; H 6,85;

2,5-Bis-acetoxymethyl-toluol gef.: C 65,84; H 6,63;

3,4-Bis-acetoxymethyl-toluol gef.: C 65,87; H 6,87.

Farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeiten; leicht löslich in Äther. Mit konz. Schwefelsäure tritt Rotfärbung ein.

Bis-hydroxymethyl-toluole

23,6 g (0,1 Mol) des betreffenden Bis-acetoxymethyl-toluols wurden mit einer Lösung von 8 g Natriumhydroxyd in 40 ml Wasser unter Rühren eine Stunde rückfließend gekocht. Nach Verdünnen mit 25 ml Wasser wurde fünfmal ausgeäthert und nach dem Trocknen der Äther verjagt. Ausbeute: 90—95%.

$C_9H_{12}O_2$ (152,2) ber.: C 71,03; H 7,95;

2,5-Bis-hydroxymethyl-toluol gef.: C 70,65; H 8,04;

3,4-Bis-hydroxymethyl-toluol gef.: C 70,98; H 7,95.

Leicht löslich in Äthanol, Eisessig, Pyridin, heißem Essigester, heißem Benzol und heißem Wasser, schwer in Äther, kaltem Benzol und kaltem Wasser.

Zur Gewinnung des 2,3- und 2,6-Bis-hydroxymethyl-toluols wurde das aus o-Xylol durch Chlormethylierung und Chlorierung erhaltene Bis-chlormethyl-toluol-Gemisch nach dem Absaugen des 2,5-Isomeren ebenfalls mit Kaliumacetat verestert und das entstandene Bis-acetoxymethyl-toluol-Gemisch wie vorstehend angegeben verseift.

Die dabei als Rückstand verbliebene gelbliche viskose Flüssigkeit wurde, nachdem im Vakuum die letzten Reste hartnäckig festgehaltenen Lösungsmittels entfernt worden waren, mehrere Tage bei 0° aufbewahrt und durch häufiges Kratzen zur Kristallisation gebracht. Die kristalline Masse (Fp. \sim 55—70°) wurde abgesaugt, auf Ton abgepreßt und mehrmals aus siedendem Chloroform fraktioniert umkristallisiert, wobei in verhältnismäßig verdünnter Lösung gearbeitet und nach Auskristallisieren etwa eines Drittels der Substanz diese jeweils abgesaugt wurde. Der auf diese Weise erhaltene hochschmelzende Anteil erreichte schließlich einen Schmelzpunkt von 95—120° und war dann nicht mehr in Chloroform löslich. Er wurde durch einmaliges kurzes Aufkochen mit Chloroform von noch anhaftendem 2,4-Bis-hydroxymethyl-toluol befreit und stellte, nach Umkristallisation aus Essigester, reines 2,6-Bis-hydroxymethyl-toluol dar, Fp. 127°; Ausbeute: 1,1 g (7,2% d. Th.).

$C_9H_{12}O_2$ (152,2) ber.: C 71,03; H 7,95;
gef.: C 70,78; H 7,91.

Aus den Mutterlaugen der Umkristallisationen wurden 3,1 g 2,4-Bis-hydroxymethyl-toluol (Fp. 79°) gewonnen.

Die Vakuumdestillation des Filtrats des Verseifungsproduktes ergab 8,3 g einer bei 190°/11 Torr siedenden farblosen, sirupösen Flüssigkeit. Nach längerer Zeit trat wiederum äußerst langsam verlaufende Kristallbildung ein. Diese kristalline Substanz (Fp. \sim 50—70°) ließ sich nicht umkristallisieren, da sie sich aus dem Lösungsmittel (z. B. Benzol) beim Erkalten als Öl abschied, das nur schwierig zur Kristallisation zu bringen war. Der Schmelzpunkt blieb dabei unverändert. Die Substanz wurde mit p-Nitrobenzoylchlorid verestert (s. u.). Durch langwieriges fraktioniertes Kristallisieren aus Essigester konnten 2,4-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol (Fp. 157°) und kleine Mengen 2,6-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol (Fp. 208°) abgetrennt werden. Als Hauptprodukt wurde ein bei etwa 146° schmelzender Ester isoliert, der vermutlich 2,3-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol darstellte, sich aber nicht völlig reinigen ließ. Das 2,3-Bis-hydroxymethyl-toluol konnte nicht in reiner Form gewonnen werden.

Gesamtausbeute an Bis-hydroxymethyl-toluolen: 12,5 g (82,2% d. Th., bezogen auf Bis-acetoxymethyl-toluol).

Bis-benzoyloxymethyl-toluole

a) 1,5 g (0,01 Mol) des betreffenden Bis-hydroxymethyl-toluols wurden mit 3,5 g (0,025 Mol) Benzoylchlorid und 10 ml trockenem Pyridin versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsprodukt in stark verdünnte Schwefelsäure eingerührt, ausgeäthert und nacheinander mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Verjagen des Äthers wurde der Rückstand mehrmals aus Ligroin umkristallisiert. Etwaige gelbe Verunreinigungen ließen sich zuvor mit Petroläther entfernen. Ausbeute: \sim 85%.

$C_{23}H_{20}O_4$ (360,4) ber.: C 76,65; H 5,59;
2,4-Bis-benzoyloxymethyl-toluol gef.: C 77,08; H 5,67;
2,5-Bis-benzoyloxymethyl-toluol gef.: C 76,66; H 5,65;
2,6-Bis-benzoyloxymethyl-toluol gef.: C 76,40; H 5,68;
3,4-Bis-benzoyloxymethyl-toluol gef.: C 76,88; H 5,65.

Leicht löslich in Dimethylformamid, Äther und Benzol, schwerer in Normalbenzin und Äthanol, praktisch unlöslich in Wasser. Mit konz. Schwefelsäure tritt dunkelrote Färbung auf.

b) Zur siedenden Suspension von 24,3 g (0,15 Mol) Kaliumbenzoat in 500 ml Dimethylformamid wurde unter Rühren im Verlauf von zwei Stunden die Lösung von 9,4 g (0,05 Mol) 3,5-Bis-chlormethyl-toluol in 70 ml Toluol getropft. Die Suspension hellte sich etwas auf, ohne aber klar und durchsichtig zu werden. Nach weiteren 7 Stunden wurde der Niederschlag (12,2 g) heiß abgesaugt und vom Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der Aufnahme des schmierigen Rückstandes (27 g) in 400 ml Äther blieben weitere 3,9 g Salz ungelöst zurück. Durch Verdampfen des Äthers nach dem Trocknen (Natriumsulfat) wurden 13,1 g (72,7%) 3,5-Bis-benzoyloxymethyl-toluol, Fp. 42—44,5°, erhalten und daraus durch siebenmaliges Umkristallisieren aus Äthanol bzw. Benzin 2 g (11%) reines Produkt vom konstanten Fp. 44—45°.

$C_{23}H_{20}O_4$ (360,4) ber.: C 76,65; H 5,59;
gef.: C 76,58; H 5,55.

Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluole

a) Die filtrierte Lösung von 4,6 g (0,025 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid in wenig Benzol wurde mit 1,5 g (0,01 Mol) Bis-hydroxymethyl-toluol und einigen ml Pyridin versetzt. Nach 4stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsprodukt in stark verdünnte Schwefelsäure eingerührt, der feste Ester abgesaugt und gut mit Äther gewaschen, um den größten Teil des Überschusses an p-Nitrobenzoylchlorid zu entfernen. Sodann wurde nacheinander mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol oder Essigester wurden schwach gelblich gefärbte Kristalle erhalten. Ausbeute: ~ 95%.

$C_{23}H_{18}N_2O_8$ (450,4)	ber.: C 61,33; H 4,03; N 6,22;
2,4-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol	gef.: C 61,54; H 4,22; N 6,53;
2,5-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol	gef.: C 61,77; H 4,04; N 6,02;
2,6-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol	gef.: C 61,74; H 3,93; N 6,10;
3,4-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol	gef.: C 61,67; H 4,03; N 6,22.

Leicht löslich in Essigester und Toluol in der Siedehitze (Ausnahme: 2,6-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol ist in der Hitze in Essigester schwer löslich), schwer löslich in Äther und Wasser.

b) Das 3,5-Bis-[4-nitro-benzoyloxymethyl]-toluol wurde analog dem 3,5 Bis-benzoyloxymethyl-toluol (b) aus 30,8 g (0,15 Mol) Kalium-p-nitrobenzoat in 230 ml Dimethylformamid und 9,4 g (0,05 Mol) 3,5-Bis-chlormethyl-toluol in 100 ml Dimethylformamid bei 160—165° dargestellt. Die Extraktion des Destillationsrückstandes mit Chloroform ergab 24,4 g Substanz vom Fp. 121—135°. Ihre Umkristallisation aus Toluol/Äthanol (2:1) lieferte 12,2 g (54,2% d. Th.) hellgelben Ester vom Fp. 142—146°. Für die Analyse wurde er wiederholt aus Essigester/Äthanol (2:1), Toluol/Äthanol und Essigester allein umkristallisiert und bei 110° getrocknet.

Fp. 150—151°.

$C_{23}H_{18}N_2O_8$ (450,4) ber.: N 6,22; gef.: N 6,41.

Bis-phenoxy-methyl-toluole

3,8 g (0,02 Mol) des betreffenden Bis-chlormethyl-toluols und 4,6 g (0,04 Mol) staubtrockenes Natriumphenolat wurden in 10 ml Äthanol suspendiert und drei Stunden unter

Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser bis zur vollständigen Ausfällung des Bis-phenoxy-methyl-toluols verdünnt, abgesaugt und der Rückstand in Äther, beim 3,5-Isomeren in Chloroform, aufgenommen. Die Äther- bzw. Chloroformlösung wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther bzw. Chloroform befreit. Der Rückstand wurde aus Äthanol, Essigester oder Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 70—90%.

$C_{21}H_{20}O_2$ (304,4)	ber.: C 82,87; H 6,62;
2,5-Bis-phenoxy-methyl-toluol	gef.: C 82,36; H 6,57;
3,4-Bis-phenoxy-methyl-toluol	gef.: C 83,23; H 6,80;
3,5-Bis-phenoxy-methyl-toluol	gef.: C 82,82; H 6,57.

Weiß, geruch- und geschmacklose Substanzen, leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Dimethylformamid sowie in der Hitze in Äthanol, Essigester und Petroläther, schwer löslich in kaltem Äthanol und Petroläther, praktisch unlöslich in Wasser.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1963.