

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

I. Mitteilung: Über Dioxydiphenylmethane.

Von

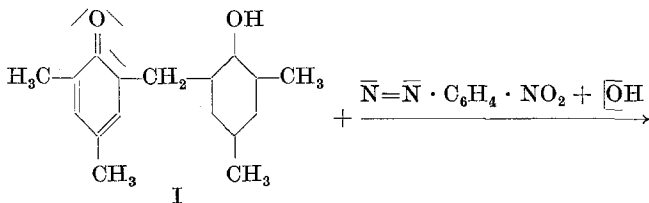
E. Ziegler und G. Zigeuner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

In einer Reihe von Mitteilungen^{1, 2, 3} haben wir das Verhalten von Oxybenzylalkoholen gegenüber Diazoniumverbindungen untersucht und festgestellt, daß bei dieser Reaktion die in p- bzw. o-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe befindliche Oxymethylgruppe im allgemeinen durch das Diazokation ersetzt und als Formaldehyd abgespalten wird. Aus diesen Befunden geht hervor, daß diese Körperklasse das Verhalten von Phenolen zeigt. Ein bereits beschriebener Orientierungsversuch³ ergab, daß das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan (I) ebenfalls mit Diazoniumverbindungen reagierte. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist das nähere Studium dieser Reaktion.

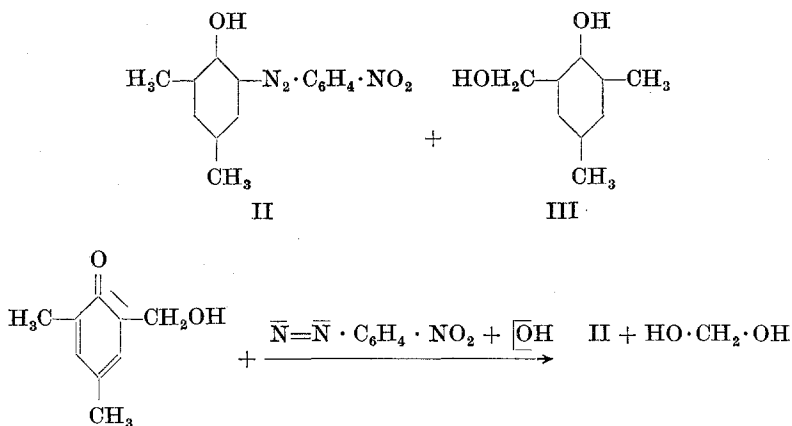
Eine alkalische Lösung von 1 Mol 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan (I) kuppelt bei Zusatz von 2 Molen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid augenblicklich unter Violettfärbung. Aus dem durch Ansäuern erhaltenen Niederschlag wurde das 2-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol (II) in einer Ausbeute von etwa 80% isoliert. Im Filtrat des Kupplungsproduktes konnten reichliche Mengen von Formaldehyd nachgewiesen werden.



¹ E. Ziegler und G. Zigeuner, Mh. Chem. 79, 42 (1948).

² G. Zigeuner und E. Ziegler, Mh. Chem. 79, 89 (1948).

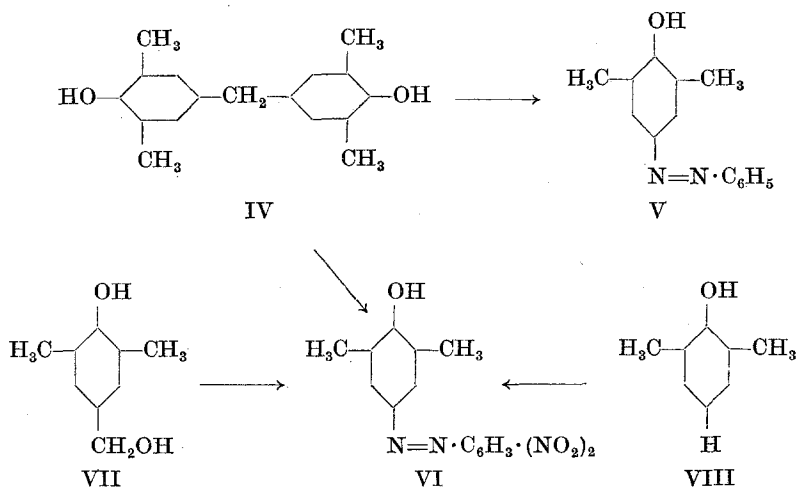
³ E. Ziegler und G. Zigeuner, Mh. Chem. 79, 358 (1948).



Die Kupplungsfähigkeit des Dioxydiphenylmethans (I) ist, in Analogie zu den Phenolalkoholen^{1, 2, 3}, durch das mesomere Verhalten erklärbar. Durch Anteiligwerden des Diazokations am freien Elektronenpaar wird die Diphenylmethanverbindung I primär in den Azokörper II und den Phenolalkohol III gespalten. Die Sekundärreaktion verläuft in der schon früher diskutierten Weise¹ unter Bildung von 2-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitrozobenzol (II), Formaldehyd und Wasser.

Diese Anschauung über den Zerfall des Dioxydiphenylmethanproduktes I ist gleichfalls auf die folgend beschriebenen Beispiele anwendbar.

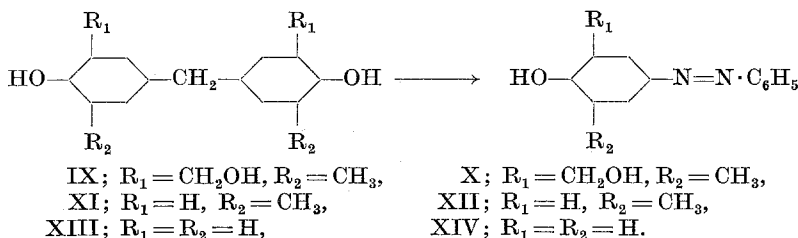
Im Gegensatz zum Dioxydiphenylmethan I, das mit Benzoldiazoniumchlorid nur zögernd kuppelt, reagiert das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (IV) infolge der größeren Reaktionsfähigkeit der p-Stellung bereits leicht mit diesem Reagenz. Als Spaltprodukte wurden das 4-Oxy-



3,5-dimethylazobenzol (V) und Formaldehyd isoliert. Auch bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid in Eisessig verlief die Spaltung analog. Die Ausbeute an 4-Oxy-3,5-dimethyl-2',4'-dinitroazobenzol (VI) betrug über 90%. Dasselbe Produkt wurde gleichfalls durch Kupplung in Eisessig aus 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol (VII) und zur Identifizierung aus dem 2,6-Dimethylphenol (VIII) gewonnen.

Die deutliche Bevorzugung der p-Stellung ergibt sich auch bei der Kupplung des 4,4'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-5,5'-dimethyldiphenylmethans (IX), wo im Prinzip eine Kupplung in o-Stellung unter Eliminierung der Methylolgruppen möglich wäre. In Analogie zum o-Kresoldialkohol² entstand 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazo-benzylalkohol (X) und Formaldehyd.

Selbst das 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan (XI) erfährt trotz zweier freier o-Stellen eine Spaltung in 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (XII) und Formaldehyd.



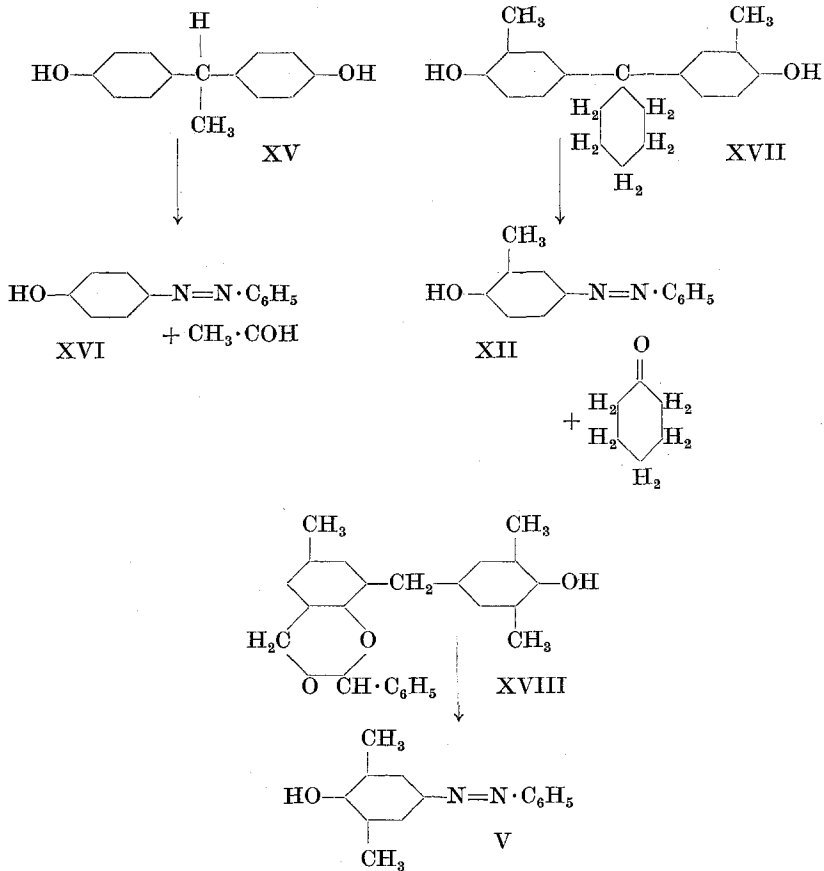
Auffällig schienen uns die in den Patenten DRP. 71.377, 74.629 und 79.082⁴ niedergelegten Angaben über die Darstellung von Azofarbstoffen aus dem p,p'-Dioxy-diphenylmethan (XIII), die durch Kupplung an den freien Kernstellen entstanden sein sollten. Bei Nacharbeitung der Versuche konnten wir jedoch nur eine Spaltung in p-Oxyazobenzol (XIV) und Formaldehyd feststellen.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden Dioxydiphenylmethanderivate untersucht, bei welchen ein bzw. zwei Wasserstoffatome der Methylenbrücke durch Alkylreste ersetzt sind. Das 4,4'-Dioxy-diphenylmethylmethan (XV) kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von p-Oxyazobenzol (XVI) und Acetaldehyd. Das 1,1-Bis-(4-oxy-3-methylphenyl)-cyclohexan (XVII) reagiert mit diesem Reagenz analog unter Bildung von 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (XII) und Cyclohexanon. Auch beim 6-Methyl-8-(4'-oxy-3',5'-dimethyl-benzyl)-2-phenylbenzo-1,3-dioxan (XVIII),⁵ bei dem das Hydroxyl des einen Kernes abgedeckt ist, gelang eine Spaltung unter Bildung von 4-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol (V).

⁴ P. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 3, 701, 702, 722 (1896).

⁵ E. Ziegler und H. Lüdde, Mh. Chem. 79, 55 (1948).

Nähere Untersuchungen über die Kupplung von Phenolalkoholen bzw. Dioxydiphenylmethanen, deren phenolische Hydroxyle abgedeckt sind, stehen noch aus.



Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine Abspaltung des Brückenkohlenstoffatoms in der Regel erfolgt, wenn beide Kerne phenolische Hydroxyle tragen, wovon eine, soweit bis jetzt ausgeführte Versuche ergaben, abgedeckt sein kann. Das mag der Grund sein, daß der von *S. Skraup* und *K. Böhm*⁶ untersuchte 4-Benzyl-resorcin-dimethyläther keine Spaltung erleidet, sondern vielmehr die Wasserstoffatome der CH_2 -Brücke unter Bildung des 4-Benzoyl-resorcin-dimethyläther-2',4'-dinitrophenylhydrazons reagieren.

Produkte vom Typus des Diphenylmethans, die der Reihe des Phloroglucins angehören, wie die Flavaspidsäure und Filixsäure, werden, wie

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 107 (1926).

Untersuchungen von *R. Böhm*⁷ ergaben, wohl infolge einer Anhäufung einer größeren Anzahl von Hydroxylgruppen besonders leicht gespalten. Außer dieser eben genannten Arbeit konnten wir bei weiterer Literaturdurchsicht nur noch eine Angabe finden, die zu unseren Ergebnissen in Analogie steht, die von *R. Möhlau* und *E. Strohbach*⁸ beobachtete Spaltung des β, β' -Dioxy-dinaphthylmethans mittels Diazoniumchlorids. Auf letztere Beobachtung folgerichtig anknüpfend, versuchten *W. Küster* und *R. Daur*⁹ mit Hilfe von Benzoldiazoniumchlorid eventuell vorhandene $-\text{CH}_2-$ Brücken im Lignin nachzuweisen. Auf Grund ihrer Beobachtungen gelangen die Verfasser zu folgender Aussage:

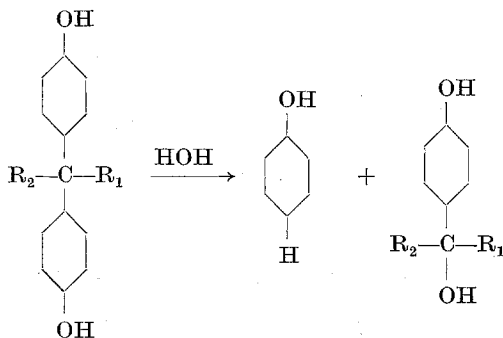
„Wie verhält es sich nun mit der zugrunde gelegten Theorie, im Lignin vorhandene Diazylmethane durch Diazokörper zu sprengen? Da es noch nicht einwandfrei gelungen ist, in der Aufschlußblauge Formaldehyd nachzuweisen, muß diese Problemstellung noch unentschieden bleiben.“

Dazu ist folgendes zu sagen:

1. Das Nichtvorhandensein von CH_2O in der Aufschlußblauge ist noch kein Beweis, daß keine Spaltung stattgefunden hat, da ja auch, wie wir in dieser Arbeit gezeigt haben, Dioxydiphenylmethane mit substituierten Methylenbrücken der Spaltung unterliegen.

2. Der Nachweis von Formaldehyd ließe aber noch keinen sicheren Schluß auf Vorhandensein einer $-\text{CH}_2-$ Brücke zu, da dieser auch aus einer Methylolegruppe¹ stammen könnte.

Im Zusammenhang mit unseren Beobachtungen scheint von Bedeutung der von *J. Braun*¹⁰ festgestellte hydrolytische Zerfall phenolischer Diphenylmethanderivate in Gegenwart von Salzsäure zu sein. Er entspricht dem Primärvorgang der Spaltung mittels Diazoniumverbindungen.



In beiden Fällen haben wir es mit dem rückläufigen Verlauf der ursprünglichen Synthese zu tun.

⁷ Liebigs Ann. Chem. **318**, 258 (1901).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 804 (1900).

⁹ Cellulosechemie **11**, 4 (1930).

¹⁰ Liebigs Ann. Chem. **472**, 17 (1929).

Die von uns zum ersten Mal systematisch durchgeführten Untersuchungen über die Spaltbarkeit von Phenolderivaten mittels Diazoniumverbindungen werden fortgesetzt. Die unter verhältnismäßig *milden Bedingungen* durchführbare Methode kann für die Konstitutionsaufklärung höhermolekularer Produkte auf phenolischer Basis (Phenoplaste, Lignin usw.) von Bedeutung sein. Auf keinen Fall jedoch ist es zulässig, wie unsere Versuche beweisen, auf Grund der Kupplungsfähigkeit eines Systems auf freie Kernstellen zu schließen.

Experimenteller Teil.

1. Spaltung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethans (I).

1,28 g der Verbindung I wurden in 30 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung (dargestellt aus 0,7 g p-Nitroanilin in 1,5 ccm Salzsäure konz., 1,5 ccm H₂O und 0,35 g Natriumnitrit) versetzt. Es trat sofort Kupplung ein. Das Rohprodukt wurde aus Pyridin-Wasser umkristallisiert, die braunen Nadeln schmolzen bei 193°. Die Verbindung erwies sich mit dem von *K. v. Auwers*¹¹ durch Kupplung des 2,4-Dimethylphenols mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhaltenen 2-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol (II) identisch.

C₁₄H₁₃O₃N₃. Ber. N 15,49. Gef. N 15,27.

Der bei der Spaltung gebildete Formaldehyd wurde im schwefelsaurem Filtrat durch Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin als Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 162° charakterisiert.

2. Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethans (IV).

a) 1,5 g der Verbindung IV wurden mit der doppelmolaren Menge Benzoldiazoniumsulfat-Lösung gekuppelt. Die Spaltung trat sofort ein, erkennbar an der orangeroten Färbung der Lösung. Das durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Öl erstarrte nach etwa 1 Stunde kristallin. Das Rohprodukt wurde durch Kristallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt, die gelben Nadeln schmolzen bei 95°. Ausbeute etwa 90%. Die Verbindung war mit 4-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol¹² (V) identisch.

C₁₄H₁₄ON₂. Ber. C 74,31, H 6,24, N 12,38.
Gef. C 74,52, H 6,49, N 12,05.

b) Analog verhielt sich das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (IV) bei der Kupplung mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat in Eisessig nach der Vorschrift von *S. Skraup* und *K. Böhm*.⁶ In einer Ausbeute von über 90% bildete sich das in orangeroten Nadeln kristallisierende

¹¹ Liebigs Ann. Chem. **356**, 164 (1907); Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1293 (1914).

¹² *K. v. Auwers* und *Th. Markowits*, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2340 (1908).

2-Oxy-3,5-dimethyl-2',4'-dinitro-azobenzol (VI). Diese Verbindung schmolz nach wiederholter Kristallisation aus Eisessig bei 218°.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$. Ber. N 17,72. Gef. N 18,07.

c) Das *2-Oxy-3,5-dimethyl-2',4'-dinitro-azobenzol (VI)* konnte auch bei der Kupplung des *4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohols (VII)* bzw. des *3,5-Dimethyl-phenols (VIII)* mit *2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat* in Eisessig erhalten werden.

Als weiteres Spaltprodukt trat bei den Kupplungsversuchen nach 2a, 2b und bei der Umsetzung des *4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohols (VII)* mit Diazoniumsalzen größere Mengen Formaldehyd auf.

3. *Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl 5,5'-dimethyl-diphenylmethans (IX)*.

1 g *Dialkohol IX* wurde in 35 cem 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und mit der zur vollkommenen Spaltung nötigen Menge *Benzoldiazoniumchlorid*-Lösung umgesetzt. Durch Kristallisation des Reaktionsproduktes aus Cyclohexan konnten gelbe Nadeln vom Schmp. 95° gewonnen werden, die in allen Eigenschaften dem *2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzylalkohol² (X)* entsprachen.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11,56. Gef. N 11,48.

4. *Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethans (XI)*.

1,14 g *Dioxydiphenylmethan XI* wurden in 30 cem 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und mit *Benzoldiazoniumchlorid*-Lösung (dargestellt aus 0,93 g Anilin, 0,69 g Natriumnitrit und Salzsäure) gekuppelt. Das anfänglich ölige Rohprodukt erstarrte nach 12 Stunden kristallin. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte die Verbindung in goldglänzenden Nadeln bzw. Plättchen und zeigte einen Schmp. von 129 bis 130°. Sie ist mit dem von *C. Liebermann* und *St. v. Kostanecki*¹³ auf anderem Wege dargestellten *4-Oxy-3-methylazobenzol (XII)* identisch.

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13,20. Gef. N 13,03.

Sowohl hier als auch bei Versuch 3 trat als zweites Spaltprodukt Formaldehyd auf.

5. *Spaltung des 4,4'-Dioxydiphenylmethans (XIII)*.

1 g *Dioxydiphenylmethan XIII* wurde in 30 cem 10%iger Natronlauge gelöst und mit der doppelmolaren Menge *Benzoldiazoniumchlorid*-Lösung versetzt. Nach dem Ansäuern schied sich der Azokörper XIV amorph ab und wurde aus Wasser bzw. Benzol umkristallisiert. Im Filtrat wurde Formaldehyd in reichlichen Mengen nachgewiesen. Die orangefarbenen Plättchen des *4-Oxyazobenzols (XIV)*¹⁴ schmolzen bei 154°.

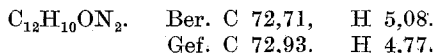
$C_{12}H_{10}ON_2$. Ber. C 72,71, H 5,08. Gef. C 72,58, H 4,87.

¹³ Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 131 (1884).

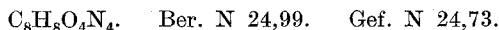
¹⁴ O. Wallach und L. Kiepenhauer, Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 2617 (1881).

6. *Spaltung des 4,4'-Dioxy-diphenyl-methylmethans (XV).*

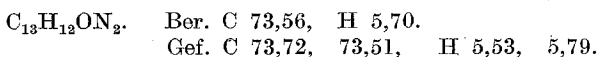
Bei der Kupplung von XV (1 Mol) mit *Benzoldiazoniumsulfat*-Lösung (2 Mol) tritt sofort Reaktion unter Braunrotfärbung ein. Starker Geruch nach Acetaldehyd ist wahrnehmbar. Der gebildete Azokörper erwies sich als *p-Oxyazobenzol*¹⁴ (XVI); orangefarbene Prismen aus Alkohol, Schmp. 154°.



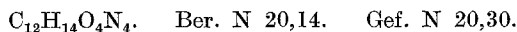
Aus dem schwefelsauren Filtrat konnte mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol-Schwefelsäure Acetaldehyd als *Dinitrophenylhydrazon*¹⁵ gefällt werden. Aus Alkohol gelbe Schüppchen, Schmp. 147°.

7. *Spaltung des 1,1-Bis-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-cyclohexans (XVII).*

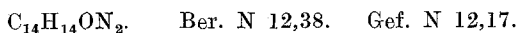
Der Cyclohexan-Abkömmling XVII kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid augenblicklich unter Rotfärbung der Lösung. Ein intensiver Geruch nach Cyclohexanon war wahrnehmbar. Das Kupplungsprodukt kristallisiert aus Cyclohexan bzw. verdünntem Alkohol in goldfarbigen Plättchen vom Schmp. 130 bis 130,5°, es erwies sich mit dem 4-Oxy-3-methyl-azobenzol¹³ (XII) identisch.



Das Cyclohexanon wurde im Filtrat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin als *Dinitrophenylhydrazon*¹⁶ gefällt. Gelbe Plättchen vom Schmp. 156,5 bis 157°.

8. *Spaltung des 6-Methyl-8-(4'-oxy-3',5'-dimethyl-benzyl)-2-phenylbenzo-1,3-dioxans (XVIII).*

Die Verbindung XVIII reagierte mit *Benzoldiazoniumsulfat*-Lösung im alkalischen Medium augenblicklich unter Abscheidung eines amorphen Produktes. Durch Sublimation des Rohproduktes im Wasserstrahlvakuum zwischen 80 bis 90° konnte als Spaltprodukt lediglich das *4-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol*¹² isoliert werden. Aus verdünnter Essigsäure gelbe Nadeln vom Schmp. 95°.



¹⁵ *Beilstein*, 4. Aufl. (1932), Bd. XV, S. 490.

¹⁶ *W. Cocker, A. Lapworth und A. I. Peters*, J. chem. Soc. London 1931, 1382.