

## Über Phenolalkohole.

### VII. Mitteilung. Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen.

Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

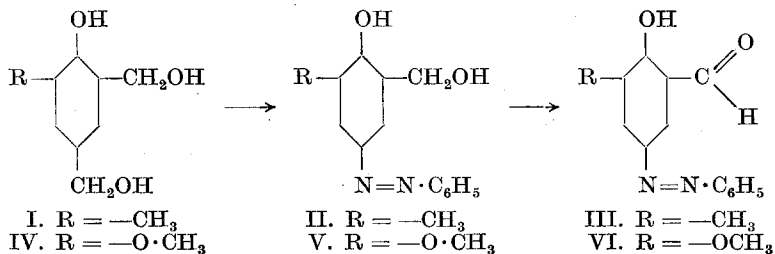
Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Juni 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1947.)

Nach E. Ziegler und G. Zigeuner<sup>1</sup> verhalten sich im allgemeinen Phenolmonoalkohole gegenüber Diazoniumverbindungen genau so wie Phenole. Sind mehrere Methylolgruppen vorhanden, so können diese mitunter stufenweise unter Formaldehydabspaltung verdrängt werden. Als treibendes Moment für diese Erscheinung wurde das elektromere Verhalten der Phenolationen als am wahrscheinlichsten angesehen. Es wurde erkannt, daß ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Fähigkeit der Phenolalkohole in Gegenwart von Natronlauge Diphenylmethane zu geben und ihrer Kupplungsfähigkeit besteht.

Die Untersuchungen in dieser Hinsicht erstreckten sich bis jetzt auf o-Phenolmonoalkohole bzw. o,o'-Dimethylolphenole. Um die oben erwähnten Beobachtungen zu erhärten, haben wir auch die Kupplungsfähigkeit von o,p-Phenoldialkoholen untersucht.

Als Beispiele wählten wir den o-Kresol- (I) und den Guajacoldialkohol (IV). Auch hier zeigte sich die schon am Saligenin beobachtete größere Reaktionsfähigkeit der p-Stelle.



<sup>1</sup> Mh. Chem., **79**, 42 (1948). (V. Mitt. d. Reihe.)

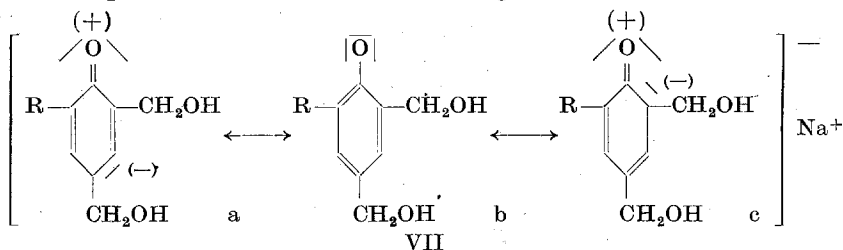
Dies war zu erwarten, denn sowohl *o*-Kresol- als auch Guajacoldialkohol geben ja bekanntlich bei der Behandlung mit Natronlauge die entsprechenden *p*-verknüpften Dioxydiphenylmethandialkohole.<sup>2,3</sup>

*o*-Kresoldialkohol (I) setzt sich in Gegenwart von Natronlauge mit Benzoldiazoniumsulfat in einer Ausbeute von etwa 80% zum 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazo-benzylalkohol (II) um. Die Konstitution dieser Verbindung wurde durch Oxydation mit *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium zum bereits bekannten 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzaldehyd (III)<sup>4</sup> sichergestellt.

Analoges Reaktionsvermögen zeigt gegenüber Benzoldiazoniumsulfat der Guajacoldialkohol (IV). Auch hier erfolgt die Kupplung in *p*-Stellung unter Bildung des 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzylalkohols (V). Mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat. Die Oxydation mit *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium zum entsprechenden 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzaldehyd (VI) gelang gleichfalls. Der Sitz der Benzolazogruppe in dieser Substanz wurde durch Kupplung des *o*-Vanillinaldehyds mit Benzoldiazoniumsulfat festgelegt.

Der Ersatz der zweiten Methylolgruppe gelang nicht, selbst bei Anwendung des reaktionsfähigeren *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids blieb die Monomethylolverbindung V unverändert.

Abschließend ist zu sagen, daß auch an diesen Beispielen der Zusammenhang zwischen Kupplungsfähigkeit und Diphenylmethanbildung in alkalischem Medium deutlich in Erscheinung tritt. Die Bildung der *o*-Benzolazoderivate wurde nicht beobachtet, ein Zeichen mehr dafür, daß die *p*-chinolide Form (VII a) bevorzugt erscheint.



### Experimenteller Teil.

#### 1. 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzylalkohol (II).

1,68 g *o*-Kresoldialkohol (I) wurden in 50 cm 10%iger Natronlauge gelöst und mit einer Benzoldiazoniumsulfatlösung (dargestellt aus 0,93 g Anilin und 0,69 g Natriumnitrit) versetzt. Die Kupplung trat augenblick-

<sup>2</sup> A. Zinke, F. Hanus und E. Ziegler, J. prakt. Chem. **152**, 126 (1939).

<sup>3</sup> G. Goethals, Natuurwetensch. Tijdschr. **18**, 249 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 580.

<sup>4</sup> W. Borsche und C. E. Bolser, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2099 (1901).

lich unter Braunfärbung ein. Beim Ansäuern schied sich das Reaktionsprodukt amorph ab, wurde jedoch nach einigen Stunden kristallin. Die durch Umkristallisieren aus Cyclohexan erhaltenen orangefarbenen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von  $95^{\circ}$ .



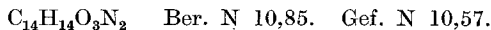
### 2. 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzaldehyd (III).

0,5 g 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzylalkohol (II) wurden mit 1 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in 10 ccm 10%iger Natronlauge 4 Stunden gelinde zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser fiel das Reaktionsprodukt in gelben Kristallen aus. Durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol wurden gelbe Nadeln erhalten, die einen Schmelzpunkt von  $76^{\circ}$  aufwiesen und mit dem von *W. Borsche* und *C. E. Bolser*<sup>4</sup> durch Kupplung des 2-Oxy-3-methylbenzaldehyds mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltenen Produkt identisch waren.



### 3. 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzylalkohol (V).

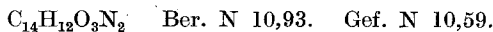
1,84 g 2-Methoxy-4,6-dioxymethylphenol (IV) wurden in 50 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und mit einer Benzoldiazoniumsulfatlösung (dargestellt aus 0,93 g Anilin und 0,69 g Natriumnitrit) versetzt. Die sich beim Ansäuern mit verd. Salzsäure abscheidenden rotbraunen, amorphen Flocken wurden aus Benzol umkristallisiert. Die goldgelben Plättchen zeigten einen Schmelzpunkt von  $122,4^{\circ}$ .



### 4. 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzaldehyd (VI).

a) 1 g Azokörper V wurde in 20 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und 4 Stunden mit 2 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren des Reaktionsproduktes wurden aus Eisessig lange, orangefarbene Nadeln erhalten, die bei  $150^{\circ}$  schmolzen.

b) Durch Kuppeln von o-Vanillinalehyd in Natronlauge mit Benzoldiazoniumsulfat wurde dasselbe Produkt erhalten. Auch der Mischschmelzpunkt lag bei  $151,6^{\circ}$ .



### 5. Diacetat des 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzylalkohols.

0,2 g Azokörper V wurde in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Es wurde mit Wasser verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Das ölige Produkt erstarrte zu einem Kristallbrei und wurde aus verd. Essigsäure umkristallisiert. Die zu Büscheln verwachsenen Nadeln schmolzen bei  $80^{\circ}$ .

