

## Über Phenolalkohole.

XII. Mitteilung: Verhalten gegenüber salpetriger Säure und Salpetersäure.

Von

E. Ziegler und K. Gartler.

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

(Eingelangt am 26. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1949.)

Phenolalkohole zeigen in vieler Hinsicht eine besondere Reaktionsfähigkeit. So spalten sie beim Erhitzen über ihre Schmelzpunkte Wasser ab unter Bildung von Dioxy-dibenzyläthern.<sup>1</sup> Mit Salzsäure zusammengebracht, reagieren sie sehr leicht zu Pseudophenolchloriden,<sup>2</sup> mit Rhodanwasserstoffsäure in analogem Sinne zu Rhodanmethylphenolen.<sup>3</sup> Grundlegend anders verhalten sich Phenolalkohole gegenüber Diazoniumverbindungen, mit welchen sie unter Verdrängung der Methylolgruppen in Form von Formaldehyd zu Azophenolen<sup>4</sup> zusammentreten. Ferner setzen sich Abkömmlinge des p-Oxybenzylalkohols mit Chinonimidechlorid zu Indophenolen<sup>5</sup> um, wobei ebenfalls Formaldehyd frei wird.

Eine Eliminierung der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen erfolgt aber auch, wie wir beobachten konnten, bei der Einwirkung von  $\text{HNO}_2$  bzw.  $\text{HNO}_3$ . So gibt p-Kresoldialkohol (I) mit Natriumnitrit und Salzsäure zusammengebracht, 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylalkohol (II). Die Konstitution dieses Produktes konnte durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium zum 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzaldehyd<sup>6</sup> (III) sichergestellt werden. Die Verbindung II entsteht aber auch unter gleichen Versuchsbedingungen aus 2-Oxy-5-methyl-benzylalkohol (V)

<sup>1</sup> A. Zinke und E. Ziegler, Wien. Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944); Literaturzusammenstellung.

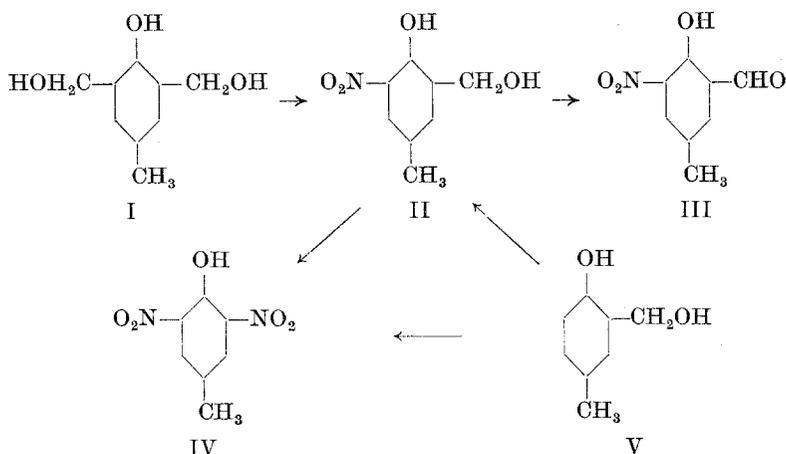
<sup>2</sup> E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 731 (1944); Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 92 (1948).

<sup>3</sup> E. Ziegler und H. Lüdde, Mh. Chem. **79**, 316 (1948).

<sup>4</sup> E. Ziegler und G. Zigeuner, Mh. Chem. **79**, 42 (1948).

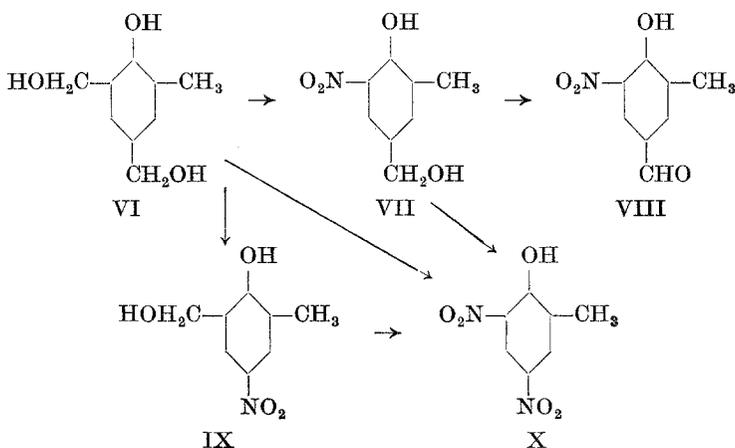
<sup>5</sup> E. Ziegler und K. Gartler, Mh. Chem. **79**, 637 (1948).

<sup>6</sup> C. Schotten, Ber. dtsh. chem. Ges. **11**, 788 (1878).



Als Nebenprodukt bildet sich bei diesen Umsetzungen stets in geringer Menge 2,6-Dinitro-p-kresol (IV). Letztere Verbindung entsteht fast ausschließlich bei längerer Einwirkungsdauer aus den Körpern I, II und V.

In den Phenolalkoholen werden demnach die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen stufenweise durch  $\text{NO}_2$ -Gruppen ersetzt. Dieser Prozeß wird aber nicht durch eine Verbrennung der Oxymethylgruppen eingeleitet, wie man vermuten könnte, da neben den Nitrophenolen bzw. Nitrophenolalkoholen in reichlicher Menge Formaldehyd entsteht, eine Beobachtung, die, wie wir nach Abschluß vorliegender Arbeit durch Zufall fanden, bereits *K. Fries* und *K. Kann*<sup>7</sup> am Beispiel des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohols machen konnten.



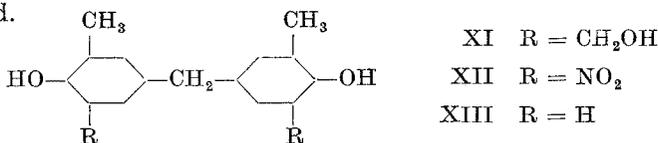
<sup>7</sup> Liebigs Ann. Chem. 353, 340 (1907).

Mit 30%iger Salpetersäure hingegen bildet sich aus p-Kresoldialkohol (I) neben Formaldehyd nur die Endstufe des Nitrierungsprozesses, das 2,6-Dinitro-p-kresol (IV).

Das aus o-Kresoldialkohol (VI) und  $\text{HNO}_2$  entstandene Reaktionsgemisch setzt sich zu etwa 80% aus 3-Methyl-4-oxy-5-nitro-benzylalkohol (VII), der Rest aus 2,4-Dinitro-o-kresol (X) und, wie vermutet wird, 2-Oxy-3-methyl-5-nitro-benzylalkohol (IX) zusammen.

In ausgezeichneter Ausbeute entsteht das 2,4-Dinitro-o-kresol (X) bei der Umsetzung von VI bzw. VII mit  $\text{HNO}_2$  bei  $100^\circ$ .

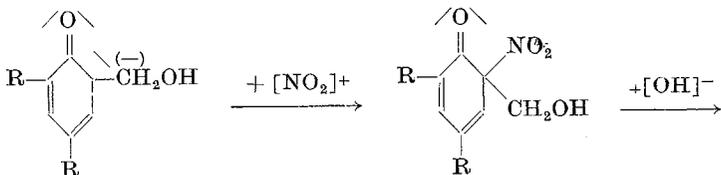
4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dioxymethyl-diphenylmethan (XI) gibt in essigsaurer Lösung mit  $\text{NaNO}_2$  in einer Ausbeute von etwa 70% das von *Th. Zincke*<sup>8</sup> bereits erwähnte, aber nicht näher beschriebene 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dinitro-diphenylmethan (XII) neben Formaldehyd.



Unter analogen Reaktionsbedingungen bildet sich die Verbindung XII auch aus 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan (XIII). Die Ausbeute beträgt in diesem Falle jedoch etwa nur 30%, was zeigt, daß die Nitrierung in Abwesenheit von  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen weniger glatt und einheitlich verläuft.

Bezüglich des Nitrierungsvorganges sind von verschiedenen Autoren eine Reihe von Reaktionsmechanismen<sup>7, 8, 9</sup> vorgeschlagen und diskutiert worden. Durch die Untersuchungen von *A. Klemenc* und *R. Schöller*<sup>10</sup> bzw. *A. J. Titov*,<sup>11</sup> die zeigen konnten, daß chemisch reine  $\text{HNO}_3$  Phenol gar nicht angreift, sondern erst Spuren von nitrosen Gasen den Nitrierungsprozeß einleiten, neigt man heute dazu, den Primärvorgang der Nitrierung in einer Anlagerung des  $[\text{NO}_2]^+$ -Kations an ein einsames Elektronenpaar des Systems zu sehen.

Von diesen Überlegungen ausgehend, würde die Nitrierung der Phenolalkohole analog den Spaltungsprozessen mittels Diazoniumverbindungen nach folgendem Schema ablaufen:

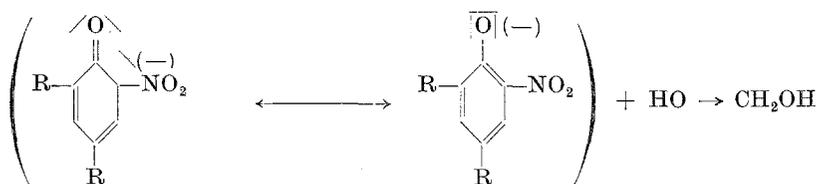


<sup>8</sup> J. prakt. Chem., N. F. **61**, 561 (1900).

<sup>9</sup> *R. Stoermer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2524 (1898).

<sup>10</sup> Z. anorg. allg. Chem. **141**, 249 (1924).

<sup>11</sup> Chem. Abstr. **42**, 545 (1948).



Hervorzuheben wäre noch, daß eine Nitrierung vorwiegend in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl erfolgt, wobei nicht substituierte o-Kernpositionen, wie das Beispiel des p-Kresolmonoalkohols (V) zeigt, bevorzugt reagieren. Umgekehrt verhalten sich gegenüber Phenolalkoholen die Diazoniumsalze, die mit o,p-Dimethylphenolen<sup>12</sup> nur zu p-Derivaten (Oxyazophenolen) zusammentreten. Mit o-Methylphenolen<sup>4</sup> kuppeln Diazoniumverbindungen unter Eliminierung der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe, während eine daneben noch eventuell vorhandene freie o-Kernposition<sup>13</sup> überhaupt nicht angegriffen wird.

### Experimenteller Teil.

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

a) Aus *p*-Kresoldialkohol (I): 1,68 g *p*-Kresoldialkohol wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 2,1 g Natriumnitrit zugefügt und bei 20° die salpetrige Säure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die abgeschiedenen Öltröpfchen erstarren nach einiger Zeit zu gelben Nadeln. Das Rohprodukt wurde durch Kristallisation aus H<sub>2</sub>O bzw. durch Sublimation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zwischen 80 bis 90° gereinigt. Ausbeute 0,9 g. Eine Umsetzung in Eisessig lieferte die Ausbeute von 1,2 g. Schmp. 98°.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 52,43, H 4,96, N 7,65.

Gef. C 52,34, H 4,96, N 7,71.

b) Aus *p*-Kresolmonoalkohol (V). 1,38 g *p*-Kresolmonoalkohol und 2,8 g NaNO<sub>2</sub> gaben unter analogen Reaktionsbedingungen nur 0,5 g Verbindung II vom Schmp. 98° C. Als Nebenprodukte bildeten sich harzige Massen.

#### 2. 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylaldehyd<sup>6</sup> (III).

Eine Lösung von 0,4 g 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylalkohol (II) und 1 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in 10 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisation mit verd. Schwefelsäure fiel der Aldehyd sofort kristallin an. Aus Alkohol hellgelbe Nadeln, Schmp. 141°.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 7,74, Gef. N 7,78.

<sup>12</sup> G. Zigeuner und E. Ziegler, Mh. Chem. 79, 89 (1948).

<sup>13</sup> E. Ziegler und G. Zigeuner, Mh. Chem. 79, 358 (1948).

<sup>14</sup> C. A. Martius und H. Wichelhaus, Ber. dtsh. chem. Ges. 2, 207 (1869).

3. *2,6-Dinitro-p-kresol*<sup>14</sup> (IV).

1,68 g p-Kresoldialkohol (I) wurden in 100 ccm H<sub>2</sub>O gelöst, 4,2 g NaNO<sub>2</sub> zugefügt, und die HNO<sub>2</sub> mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasserdampf destilliert und das im Kühler erstarrte Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 80°. Ausbeute 1,3 g.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 14,15. Gef. N 14,07.

Aus *2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylalkohol* (II) und *2-Oxy-5-methyl-benzylalkohol* (V) wurde unter gleichen Bedingungen bzw. aus *p-Kresoldialkohol* in Eisessig mit HNO<sub>3</sub> das 2,6-Dinitro-p-kresol (IV) in einer Ausbeute von 80% gewonnen.

4. *3-Methyl-4-oxy-5-nitro-benzylalkohol* (VII).

0,84 g o-Kresoldialkohol (VI) in 50 ccm H<sub>2</sub>O, 1,4 g NaNO<sub>2</sub> und Salzsäure wurden zusammengegeben und 24 Stunden stehengelassen. Es schied sich ein Kristallkuchen in einer Menge von 0,8 g ab. Das Produkt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Nitrophenolalkohol im Kühler erstarrte. Aus Alkohol-Wasser bzw. durch Sublimation im Vak. bei 12 mm ab 70° lange gelbe Nadeln, aus Tetrachlorkohlenstoff sechseckige Plättchen. Ausbeute 0,64 g. Schmp. 95°.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 52,43, H 4,96, N 7,65.

Gef. C 52,64, H 5,05, N 7,71.

5. *3-Methyl-4-oxy-5-nitro-benzaldehyd*.<sup>6</sup>

Durch Oxydation des Nitrophenolalkohols VII mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in alkalischer Lösung entstand der Aldehyd in guter Ausbeute. Aus Alkohol-Wasser hellgelbe Nadeln vom Schmp. 152°.

6. *2,4-Dinitro-o-kresol*<sup>15</sup> (X).

1,68 g o-Kresoldialkohol (VI) in 100 ccm H<sub>2</sub>O mit 4,2 g Natriumnitrit und Salzsäure wurden 24 Stunden stehengelassen. Durch Wasserdampfdestillation konnte das Dinitroprodukt in einer Menge von 1,42 g gewonnen werden. Aus Alkohol lange gelbe Prismen vom Schmp. 86°.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 14,15. Gef. N 13,98.

Aus dem *Nitrophenolalkohol* VII wurde unter analogen Bedingungen das 2,4-Dinitro-o-kresol in einer Ausbeute von 80% gewonnen.

7. *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dinitro-diphenylmethan* (XII).

a) Aus *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dioxymethyl-diphenylmethan* (XI). 0,96 g Dioxy-diphenylmethanderivat XI wurden in 4 ccm Eisessig gelöst

<sup>15</sup> M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. **224**, 175 (1884).

und in diese Lösung 2 g  $\text{NaNO}_2$  gegeben und geschüttelt. Bald fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  vermehren ließ. Rohausbeute etwa 70%. Aus Alkohol bzw. Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp.  $217^\circ$ , die im Vak. der Wasserstrahlpumpe ab  $200^\circ$  sublimieren.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. C 56,58, H 4,44, N 8,80.

Gef. C 56,86, H 4,38, N 8,86.

b) Aus *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan* (XIII). 1,14 g Dioxydiphenylmethanderivat XIII wurden in 16 ccm 60%iger Essigsäure gelöst und dazu 1,4 g  $\text{NaNO}_2$  gegeben. Neben verharzten Produkten fiel ein kristallines Produkt an, das durch Eindunsten aus Toluol vorgereinigt wurde. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp.  $216^\circ$ . Der Mischschmp. mit dem unter 7 a beschriebenen Produkt lag bei  $216$  bis  $217^\circ$ .

#### 8. Nachweis des bei den Verdrängungsreaktionen freier werdenden Formaldehyds.

Der Formaldehyd wurde nach Entfernung der Reaktionsprodukte und nach Ansäuern der Filtrate mit verd. Schwefelsäure durch Versetzen mit einer 0,5%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt. Aus Alkohol lange gelbe Nadeln vom Schmp.  $166^\circ$ .<sup>16</sup>

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$ . Ber. N 26,67, Gef. N 26,81.

<sup>16</sup> W. M. D. Byrant, J. Amer. chem. Soc. 54, 3758 (1931).