

# Über Kondensationsprodukte des 3,4-Dimethylphenols mit Formaldehyd.

Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

(Bearbeitet mit W. Schaden. Elementaranalysen: E. Wiesenberger.)

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

(Eingelangt am 25. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Nach G. T. Morgan und N. J. L. Megson<sup>1</sup> entstehen bei saurer Kondensation des 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohols (II) mit 3,4-Dimethylphenol (I) angeblich zwei isomere Diphenylmethanprodukte mit Schmelzpunkten von 163 bzw. 212°. Wie E. Ziegler und G. Zigeuner<sup>2</sup> fanden, bildet sich bei dieser Umsetzung lediglich das 2,2'-Dioxy-4,5-4',5'-tetramethyldiphenylmethan (VI), während das bei 212° schmelzende Produkt als Dreikernverbindung IX erkannt wurde.

Die Konstitution des Dioxydiphenylmethanderivates VI wurde auf Grund der besonderen Reaktionsfähigkeit der Kernstelle 6 im 3,4-Dimethylphenol (I) als gesichert angesehen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Annahme.

Durch Bromierung des Dioxydiphenylmethans VI wurde ein Dibromkörper VIII erhalten, dem die Konstitution eines 2,2'-Dioxy-3,3'-dibrom-4,5-4',5'-tetramethyldiphenylmethans zukommt. Die Verbindung VIII wurde auch durch Umsetzung des nach K. v. Auwers und van de Rovert<sup>3</sup> dargestellten 2-Oxy-3-brom-4,5-dimethylbenzylbromides (III) mit *o*-Xylenol I und Bromierung des so erhaltenen Bromkörpers VII aufgebaut.

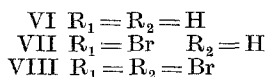
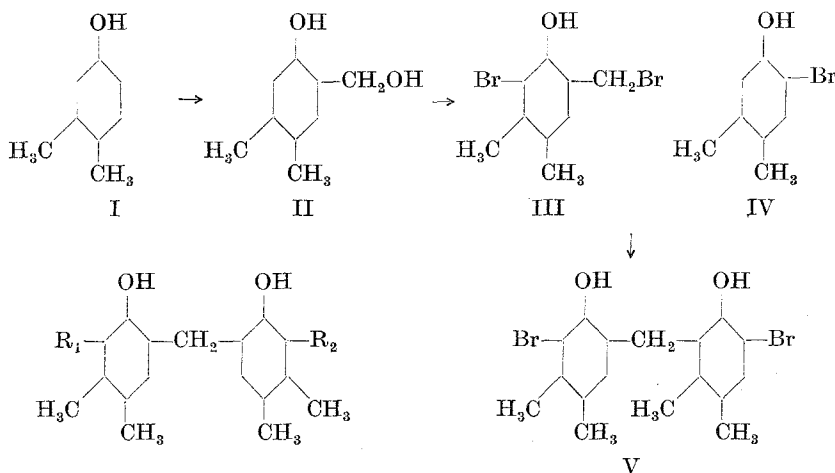
Der Dibromkörper des bei der Kondensation von 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohol (II) mit 3,4-Dimethylphenol (I) auch möglichen 2,2'-

<sup>1</sup> G. T. Morgan und N. J. L. Megson, Chem. Zbl. 1934 I, 1937.

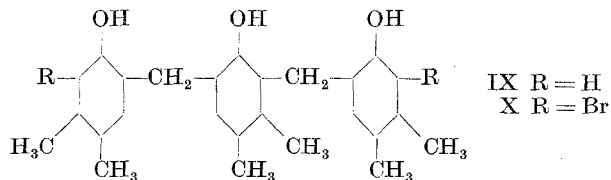
<sup>2</sup> Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. III. Mittlg. Mh. Chem. 80, 295 (1949).

<sup>3</sup> Liebigs Ann. Chem. 302, 106 (1898).

Dioxy-4,5-5',6'-tetramethyldiphenylmethans (V) konnte durch Umsetzung von 2-Oxy-3-brom-4,5-dimethylbenzylbromid (III) mit 2-Brom-4,5-dimethylphenol (IV) synthetisiert werden. Im Gegensatz zur Verbindung VIII, die bei 142,5° schmilzt, weist die Verbindung V einen Schmp. von 162° auf.

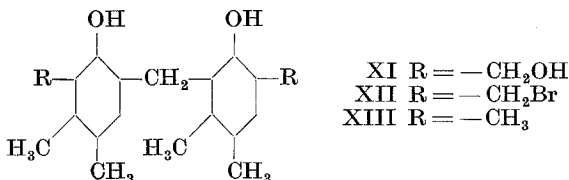


Die Struktur der Dreikernverbindung IX, die sowohl aus dem Diphenylmethanprodukt (VI) mit dem Xylenolalkohol II als auch aus dem 2,6-Dimethylol-4,5-dimethylphenol mit 3,4-Dimethylphenol (I) erhalten wurde, ist demnach gesichert. Da die Molekulargewichtsbestimmung auf experimentelle Schwierigkeiten stieß, wurde das Dibromderivat X dargestellt.



Nicht gesichert war hingegen die Konstitution des bei alkalischer Kondensation von 3,4-Dimethylphenol (I) mit Formaldehyd erhaltenen Diphenylmethandialkohols XI. Als wahrscheinlich wurde von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*<sup>2</sup> die Formulierung als 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-5,6-5',6'-tetramethyldiphenylmethans angesehen. Durch Behandeln des Diphenylmethandialkohols XI mit Bromwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff konnte ein Dibrommethylderivat XII erhalten werden, das bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorwasserstoff nicht das von uns er-

wartete, bereits von *Th. Zincke* und *C. v. Hohorst*<sup>4</sup> dargestellte 2,2'-Dioxy-3,5,6,3',5',6'-hexamethyldiphenylmethan (Schmp. 170°) ergab, vielmehr schmolz das auf diesem Wege erhaltene Dioxyhexamethyldiphenylmethan XIII bei 146°.

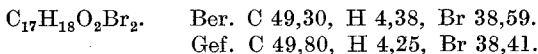


Daß es sich bei der Verbindung XI nicht um einen Abkömmling des 2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethans VI handeln konnte, bewiesen schon *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*<sup>2</sup> durch Kupplung der genannten Verbindungen. Die erhaltenen Bisbenzolazokörper schmolzen bei 218, bzw. 205°. Demnach kann dem Diphenylmethandialkohol XII nur die asymmetrische Struktur eines 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-4,5-5',6'-tetramethyldiphenylmethans (XIII) zukommen.

### Experimenteller Teil.

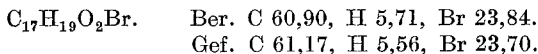
#### 1. 2,2'-Dioxy-3,3'-dibrom-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethan (V).

1 g Pseudobromid III wurde mit Bromphenol IV 4 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die braune Masse erstarrte nach dem Erkalten kristallin. Das Rohprodukt wurde mit Gasolin ausgekocht und der Rückstand aus verd. Alkohol umkristallisiert. Verwachsene Prismen, Schmp. 162°. Misch-Schmp. mit VIII 122°, mit X 138°.



#### 2. 2,2'-Dioxy-3-brom-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethan (VII).

1,8 g Pseudobromid III und 1,5 g Xylenol I wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, mit 15 ccm 20%iger Schwefelsäure versetzt und 50 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach Wasserzusatz schied sich das Reaktionsprodukt kristallin ab und wurde mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Stäbchen, Schmp. 167° u. Zers.



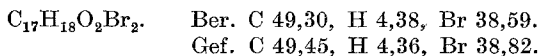
#### 3. 2,2'-Dioxy-3,3'-dibrom-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethan (VIII).

a) 0,72 g Monobromkörper VII wurden in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbad tropfenweise mit der äquimolaren Menge Brom (gelöst in 10 ccm CCl<sub>4</sub>) versetzt. Das orangegelbe Reaktionsprodukt wurde mit Tierkohle behandelt und nach Filtrieren das Lösungsmittel im Vak. der Wasserstrahlpumpe abgedunstet. Die nach Um-

<sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. **353**, 363 (1907).

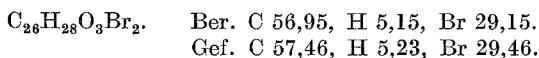
kristallisieren aus Methylcyclohexan, bzw. Alkohol-Wasser erhaltenen Lancetten schmolzen bei 143°.

b) 2 g 2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyldiphenylmethan (VI) wurden mit der doppeltmolaren Menge Brom in der oben beschriebenen Weise behandelt. Farblose Lancetten aus Alkohol, Schmp. 143°; Misch-Schmp. mit der nach a erhaltenen Substanz 143°.



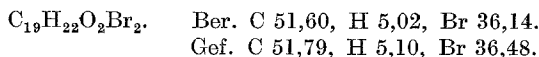
4. 2,6-Bis(2-oxy-3-brom-4,5-dimethyl-benzyl)-3,4-dimethylphenol (X).

2,6 g Dreikernverbindung IX wurden in  $\text{CCl}_4$  gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbad tropfenweise mit der doppeltmolaren Menge  $\text{Br}_2$  (in  $\text{CCl}_4$ ) versetzt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das nach 12 Stdn. kristallin erstarrte. Der Kristallbrei wurde in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen, mit Tierkohle behandelt und nach nochmaligem Verdunsten des Lösungsmittels aus Methylcyclohexan bzw. verd. Alkohol kristallisiert. Nadelpolster, Schmp. 164°.



5. 2,2'-Dioxy-3,3'-dibrommethyl-4,5,5',6'-tetramethyldiphenylmethan (XII).

1,9 g Diphenylmethandialkohol XI wurden in 100 ccm  $\text{CCl}_4$  aufgeschlämmt und  $\text{HBr}$  eingeleitet. Unter allmählichem Lösen des Ausgangskörpers schied sich das Brommethylprodukt XII kristallin ab. Feine Nadeln aus Benzol, Schmp. 170° u. Zers.



6. 2,2'-Dioxy-3,4,5,3',5',6'-hexamethyldiphenylmethan (XIII).

1 g Brommethylverbindung XII wurde in Äther gelöst,  $\text{HCl}$  bis zur Sättigung eingeleitet und mit Zinkstaub reduziert. Der Äther wurde abgossen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers schied sich ein Öl ab, das durch Anreiben zur Kristallisation gebracht wurde. Die durch Umkristallisieren aus Methylcyclohexan bzw. verd. Alkohol erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 146°.

