

m-Kresol⁸⁾ Aber auch die Lipophilie und die Konzentration des Katalysators beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit stark. Z. B. ist Tricaprylyl-methylammoniumchlorid ("Aliquat 336" der Fluka AG) wirksamer als Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBA). Bei Verwendung von etwa 1/4 - 1/2 molaren Mengen konnte jedoch auch dieser Katalysator erfolgreich zur 1-Herstellung herangezogen werden. Nach Rühren über Nacht lagen die Ausbeuten für Phenol, Alkylphenole und β -Naphthol bei 80-97%. Brenzkatechin (vgl. ⁶⁾) gab nur 39 % Methylenäther. Chlormethyläther, die Zwischenprodukte der 1-Bildung konnten in einigen Fällen bei kürzeren Reaktionszeiten neben den Bisäthern isoliert werden. Ohne Katalysator wurde mit 2,3,5-Trimethylphenol nach 7 Tagen Rückflusskochen nur 12% 1 erhalten.

Da Alkoholate weniger nucleophil als Phenolate sind, musste bei den Umsetzungen (b) am Rückfluss gekocht werden. Auch hier war die Verwendung von festem KOH zweckmässig. Mit 10-20 Mol % Tricaprylylmethylammoniumchlorid als Katalysator wurden nach 15stündigem Kochen aus Cyclohexanol, n-Butanol bzw. Benzylalkohol 79, 65 bzw. 77% 2-Ausbeute erhalten. — Diese Ergebnisse weisen einerseits günstige Wege zur Darstellung der Verbindungen 1 und 2 und verdeutlichen andererseits die Grenzen der Anwendbarkeit von Methylenchlorid als Lösungsmittel.

Die Förderung dieser Arbeit durch die DFG wird dankbar anerkannt.

Anmerkungen und Literaturstellen

- 1) Übersicht: E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974) Angew. Chem. internat. Edit. 13, 170 (1974), Chem. Technol. 1975, 210.
- 2) A. McKillop, J. -C. Fiaud und R. P. Hug, Tetrahedron 30, 1379 (1974).
- 3) L. Dalgaard, L. Jensen und S. -O. Lawesson, Tetrahedron 30, 93 (1974)
- 4) A. W. Herriott und D. Picker, Synthesis 1975, 447
- 5) K. Holmberg und B. Hansen, Tetrah. Letters 1975, 2303
- 6) A. P. Bashall und J. F. Collins, Tetrahedron Letters 1975, 3489
- 7) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. Band VI und Ergänzungsbände.
- 8) Eine zutreffende Analyse für das neue Bis-(2,3,5-trimethylphenoxy)methan (Schmp. 68⁰) liegt vor, alle anderen Verbindungen sind bekannt.