

202. Kurt Hultzs ch: Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze, VI. Mittell.: Über Oxydo-Reduktionsvorgänge beim Erhitzen von polymeren Chinonmethiden.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.]
(Eingegangen am 28. Juli 1941.)

Beim Härten von 2.4- oder 2.6-Dialkyl-phenol-monoalkoholen durch Erhitzen bilden sich, wie in vorangehenden Mitteilungen¹⁾ gezeigt wurde, zuerst Dioxydibenzyläther und aus diesen durch weitere Wasserabspaltung Chinonmethide. Weder *o*- noch *p*-Chinonmethide sind monomer beständig, sondern gehen in eine dimere, in manchen Fällen auch in eine trimere Form über. Als dimere Form der *p*-Chinonmethide (VI) sind Stilben-Verbindungen (VII) anzusehen²⁾, während bei den *o*-Chinonmethiden (I) sich zwei Moleküle zu cyclischen Chinoläthern (II) vereinigen³⁾. Die Konstitution der trimeren *o*-Chinonmethide³⁾ ist noch nicht geklärt. Alle diese polymeren Chinonmethide wandeln sich beim Erhitzen, vornehmlich bei Temperaturen über 200°, weiter um. Die aus *o*- wie aus *p*-Chinonmethiden, aus der dimeren wie aus der trimeren Form entstehenden Produkte sind hierbei völlig gleichartig. Da sie in ihrer Gesamtheit zugleich die Hauptprodukte bei der Aushärtung von Dialkylphenol-monoalkoholen darstellen, ist damit der Beweis erbracht, daß die Chinonmethide Zwischenprodukte bei der Härtung dieser Phenolalkohole darstellen.

Folgende Reaktionsprodukte entstehen bei der thermischen Zersetzung von polymeren *o*- und *p*-Chinonmethiden: Oxybenzaldehyde (III und VIII), Äthankörper (IV und IX), Phenole, welche an Stelle der Methylolgruppe einen Methylrest aufweisen (V und X), und schließlich nicht destillierbare, dunkelbraune Harze.

Die Bildung kleiner Mengen von Oxybenzaldehyd-Derivaten (III und VIII) bei der Härtung von Phenolalkoholen wurde erstmalig von A. Zinke und Mitarbeitern⁴⁾ beobachtet. Da solche Aldehyde auch beim Verharzen von Phenoldialkoholen und bei der Härtung von Phenolalkoholen aus Phenolen mit drei reaktionsfähigen Stellen, beispielsweise beim Saligenin⁵⁾, entstehen, treten offensichtlich Chinonmethide nicht nur beim Erhitzen der bisher untersuchten disubstituierten Resol-Modelle, sondern ganz allgemein bei der Resit-Bildung auf. In der III. Mitteilung¹⁾ wurde schon darauf hingewiesen, daß sich diese Aldehyde nicht, wie Zinke und Mitarbeiter⁶⁾ meinten, aus den Äthern unmittelbar bilden, sondern erst über die Stufe der polymeren Chinonmethide. Insgesamt wurden in der II., III. und V. Mitteilung¹⁾ fünf — zum Teil noch unbekannte — Oxybenzaldehyde bei der Verharzung von Dialkylphenol-monoalkoholen in Substanz gefaßt oder durch Derivate nachgewiesen.

¹⁾ K. Hultzs ch, II. Mittell.: B. 74, 898 [1941]; III. Mittell.: Journ. prakt. Chem. [2] 159, im Druck [1941]; V. Mittell. voranstehend.

²⁾ E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, Ark. Kemi, Mineral., Geol., Ser. A 15, Nr. 7 [1941].

³⁾ Vergl. K. Hultzs ch, IV. Mittell.: Journ. prakt. Chem. [2] 159, im Druck [1941].

⁴⁾ A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] 152, 132 [1939].

⁵⁾ E. Ziegler, B. 74, 842 [1941].

⁶⁾ A. Zinke u. F. Hanus, B. 74, 205 [1941].

Die Äthankörper IV und IX werden in großer Menge bei der Verharzung von *o*- und *p*-Phenolalkoholen erhalten. In der *para*-Reihe wurde das bereits bekannte α,β -Bis-[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan⁷⁾ durch E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall²⁾ als Härtingsprodukt des *p*-Oxy-mesitylalkohols aufgefunden. Die Genannten wählen dort meistens den Namen „Dibenzyl“ an Stelle der hier gebrauchten Bezeichnung „Äthankörper“. Aus der *ortho*-Reihe wurden in der II. und III. Mitteilung¹⁾ neben dem ebenfalls schon bekannten α,β -Bis-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-äthan⁸⁾ einige bisher noch nicht beschriebene Verbindungen dieser Art gefaßt.

Die Phenole, welche an Stelle der ursprünglichen Methylolgruppe einen Methylrest aufweisen (V und X), bilden sich beim Verharzungsvergange in der Regel nur in ganz geringem Maße, so daß sie erst in der vorliegenden Arbeit sicher nachgewiesen und identifiziert wurden. Ihr Vorhandensein wurde bereits in der III. Mitteilung¹⁾ erwähnt. Z. B. entsteht Mesitol (2.4.6-Trimethylphenol) sowohl aus dem Phenolalkohol des *vic. m*-Xylenols als auch aus dem des *asymm. m*-Xylenols. Es wurde durch Mischschmelzpunkt mit einem nach K. Fries und E. Brandes⁹⁾ dargestellten Präparat identifiziert. Weitere in der III. Mitteilung bereits erwähnte Phenol-Derivate konnten nunmehr als 2.6-Dimethyl-4-*tert.* butyl-phenol und als 2.6-Dimethyl-4-cyclohexylphenol festgestellt werden, die bisher noch nicht bekannt waren. Sie erwiesen sich als identisch mit den Phenol-Derivaten, die zum Vergleich aus *vic. m*-Xylenol durch Alkylierung mit Trimethylcarbinol bzw. Cyclohexanol hergestellt wurden.

Eine genaue Untersuchung der nicht destillierbaren, dunkelbraunen Harze wurde noch nicht durchgeführt. Es handelt sich hier um Stoffe oder Stoffgemische, deren Molekulargewichte auf das Vorhandensein von 4 bis 6 Phenolkernen hindeuten. Sie weisen phenolische Hydroxylgruppen auf und sind ganz oder teilweise in wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Alkalien löslich.

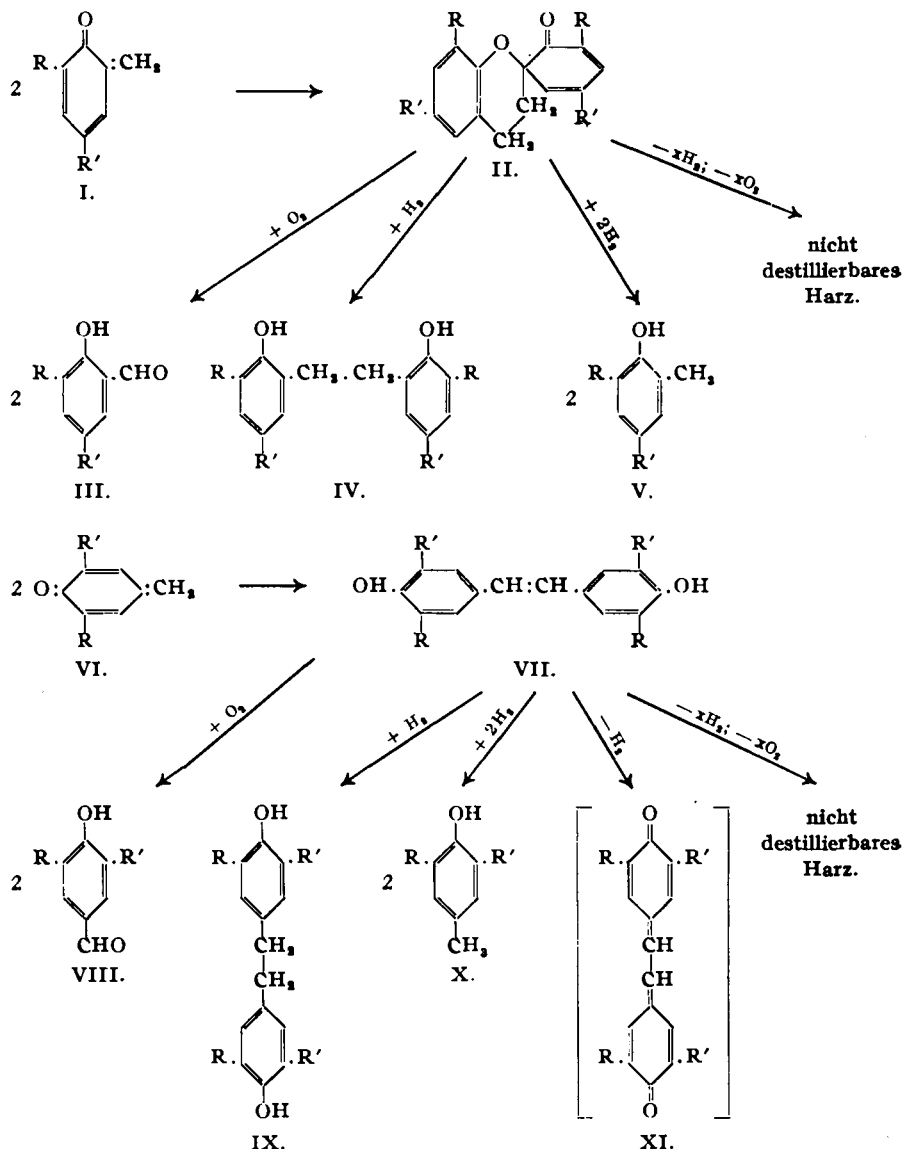
Versucht man, sich den Zusammenhang der Chinonmethide mit ihren Erhitzungsprodukten klarzumachen, so ergibt sich, daß hier Oxydo-Reduktionsvorgänge vor sich gehen; dies wurde bereits in der II. und III. Mitteilung¹⁾ angedeutet und auch von E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall²⁾ zum Ausdruck gebracht. In dem Formelschema auf S. 1541 sind alle Einzelreaktionen aufgeführt; es zeigt, wie sich die Bildung der Verbindungen III—V und VIII—X aus den dimeren Chinonmethiden durch Anlagerung von Wasserstoff einerseits und von Sauerstoff andererseits ableiten läßt. Die methylsubstituierten Phenole V und X stellen hiernach noch stärker reduzierte Formen dar als die Äthankörper IV und IX. Ihnen entsprechen als Oxydationsstufe die Aldehyde III und VIII. Allerdings sind diese in den Reaktionsgemischen meist in untergeordnetem Maße vorhanden, sodaß die Bindung von Wasserstoff bei den destillierbaren Stoffen überwiegt. Als Spender für die an die destillierbaren Produkte angelagerten Wasserstoff- und auch Sauerstoffmengen kann nur der nicht destillierbare Harzrückstand in Frage kommen, da andere Reaktionsprodukte bisher noch nicht aufgefunden werden konnten und wahrscheinlich auch nicht vorhanden sind. Da bei den Reaktionen in der Regel trocknes Kohlendioxyd übergeleitet wurde, ist eine Aufnahme von Sauerstoff oder Wasser von außen her ausgeschlossen.

⁷⁾ K. Fries u. E. Brandes, A. 542, 62 [1939].

⁸⁾ K. Fries u. E. Brandes, A. 542, 72 [1939].

⁹⁾ A. 542, 75 [1939].

Schema der Oxydo-Reduktionsvorgänge beim Erhitzen von *o*- und *p*-Chinonmethiden.



Die Harzrückstände müssen also im Vergleich zur Chinonmethidstufe dehydriert und, wegen der gleichzeitigen Sauerstoffabgabe, auch dehydratisiert sein. Dieser Hinweis mag bei der Konstitutionsaufklärung dieser Stoffe von Wert sein. Es wäre von Interesse, an einem Beispiel die Bilanz dieser Oxydo-Reduktionsvorgänge zu ziehen, die sich während der Umwandlung der Chinonmethide beim Erhitzen abspielen. Dies läßt sich jedoch erst nach der Kon-

stitutionsermittlung der Harzrückstände mit einiger Aussicht auf Erfolg versuchen.

Das im Formelschema ebenfalls aufgeführte Chinon XI ist durch Oxydation aus VII erhältlich¹⁰⁾. Unter den Härtingsprodukten des 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohols wurde es bisher nicht aufgefunden. Nach Ansicht von E. Adler, H. v. Euler und J. O. Cedwall²⁾ ist es bei der hohen Verharzungstemperatur nicht beständig. Vielleicht enthalten aber die Harzrückstände trotz ihrer phenolischen Hydroxylgruppen eine ähnliche Häufung von konjugierten Doppelbindungen, wie dies beim Chinon XI der Fall ist. Wenigstens spricht hierfür die kräftige Braunfärbung dieser Harze.

Ergänzend wäre noch zu prüfen, ob die Stilben-Verbindung VII sich bei längerem Erhitzen ebenso vollkommen in die anderen Reaktionsprodukte umwandelt, wie dies bei den polymeren *o*-Chinonmethiden der Fall ist. Da in der *para*-Reihe die Reaktionen ohnedies träger vonstatten gehen als in der *ortho*-Reihe, wäre es nicht ausgeschlossen, daß hier eine restlose Umwandlung überhaupt nicht stattfindet.

Obige Zusammenstellung der Oxydo-Reduktionen von Chinonmethiden erklärt in Verbindung mit dem in der II. Mitteilung¹¹⁾ bereits aufgezeigten Reaktionsschema die Bildungsweise aller bei der Verharzung der Dialkylphenol-monoalkohole aufgefundenen Stoffe. Es läßt sich dabei die Frage aufwerfen, ob die Umwandlungsreaktionen der Chinonmethide unmittelbar von den polymeren Formen ausgehen oder ob zuerst die monomere Form durch Depolymerisation in der Hitze zurückgebildet wird. Vermutlich trifft ersteres zu; denn die polymeren *o*-Chinonmethide ergeben erfahrungsgemäß beim Erhitzen mit ungesättigten „Fremdstoffen“ keine Chroman-Verbindungen, wie sie aus den Phenolalkoholen oder ihren Äthern erhalten werden¹²⁾. Zwar finden in gewissem Maße auch bei polymeren Chinonmethiden Umsetzungen statt, beispielsweise mit Maleinsäureanhydrid; diese sind jedoch anderer Art als die Chromanring-Bildung. Hierüber soll später berichtet werden.

Wiederum danke ich Hrn. Dr. G. Schiemann für seine Mitwirkung bei dieser und der voranstehenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Mesitol.

a) Isolierung als Härtingsprodukt des *o*-Oxy-mesitylalkohols: Bei einer nach früheren Angaben¹³⁾ durchgeführten Aushärtung von 50 g *o*-Oxy-mesitylalkohol wurden bei der Aufarbeitung als 1. Fraktion (Sdp.₂ 90—100°) 4.2 g öliges Destillat erhalten. Dieses wurde mit wenig Äther versetzt, mit konz. Natriumbisulfit-Lösung durchgeschüttelt und über Nacht stehengelassen. Die Bisulfitverbindung des 2-Oxy-3.5-dimethylbenzaldehyds schied sich hierbei in großer Menge (3.5 g) ab. Die äther. Lösung wurde eingedampft und der Rückstand abermals destilliert, wobei neben einem sehr geringen Rückstand 1.75 g eines unter 16 mm bei 110° übergehenden, schon im Rohr erstarrenden Stoffs erhalten wurden. Lange

¹⁰⁾ St. Goldschmidt u. H. Bernard, B. 56, 1967 [1923]; K. Fries u. E. Brandes, A. 542, 63 [1939].

¹¹⁾ K. Hultzschn, B. 74, 900 [1941].

¹²⁾ K. Hultzschn, I. Mittell.: Journ. prakt. Chem. [2] 158, 275 [1941]; vergl. auch II. Mittell.: B. 74, 901 [1941].

¹³⁾ K. Hultzschn, B. 74, 904 [1941].

Nadeln aus Petroläther vom Schmp: 70—71.5° ab. Keine Schmelzpunkts-erniedrigung mit dem nachstehend beschriebenen Mesitol-Präparat.

b) Darstellung nach K. Fries und E. Brandes⁷⁾: Mesitol wurde, vom *p*-Kresoldialkohol ausgehend, nach K. Fries und E. Brandes⁷⁾ dargestellt. Auf eine Reinigung des mit Wasserdampf destillierten Mesitol-acetats wurde verzichtet. Das Mesitol schied sich nach Verseifen des Acetats mit wäßr.-alkohol. Kalilauge beim Ansäuern nadelförmig ab und hatte sofort den Schmp. 70—71.5°.

2.6-Dimethyl-4-cyclohexyl-phenol.

a) Isolierung als Härtingsprodukt des 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohols: Bei der Aushärtung dieses Phenolalkohols wurde seinerzeit¹⁴⁾ neben 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzaldehyd in geringer Menge ein alkalilösliches Öl erhalten, dessen Untersuchung damals zurückgestellt wurde. Bei erneuter Destillation ging es unter 17 mm bei 173° als gelbliches Öl über, welches nach einiger Zeit in langen Nadeln erstarrte. Diese wurden auf Ton abgepreßt und aus Petroläther kristallisiert: Farblose Nadeln vom Schmp. 78—79°. Durch Mischschmelzpunkt erwiesen sie sich identisch mit dem nachstehend beschriebenen 2.6-Dimethyl-4-cyclohexyl-phenol.

b) Darstellung aus *vic.-m*-Xylenol: 10 g *vic.-m*-Xylenol wurden in 10 g Cyclohexanol gelöst und langsam bei 60° in 40 g 72-proz. Schwefelsäure eingerührt. Nachdem 4 Stdn. bei 60—70° weitergerührt worden war, wurde die Schwefelsäure abgezogen, die obere Schicht in Äther aufgenommen und mit Sodalösung und Wasser ausgewaschen. Nach verschiedenen Vorläufen destillierten schließlich bei 170° und 16 mm 4 g 2.6-Dimethyl-4-cyclohexyl-phenol über, welches sofort erstarrte und nach dem Umkristallisieren aus Petroläther wie das oben erhaltene Präparat bei 78—79° schmolz.

4.855 mg Subst.: 14.67 mg CO₂, 4.20 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 82.29, H 9.87. Gef. C 81.85, H 9.68.

2.6-Dimethyl-4-*tert.* butyl-phenol.

a) Isolierung als Härtingsprodukt des 2-Oxy-3-methyl-5-*tert.* butyl-benzylalkohols: Bei der Aushärtung von 50 g des Phenolalkohols waren in einem früheren Versuch¹⁴⁾ 2 g eines öligen Phenolkörpers erhalten worden, der damals noch nicht untersucht wurde. Dieser Stoff erstarrte nach mehrtägigem Stehenlassen zu langen Nadeln, welche nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Petroläther bei 81—82° schmolzen. Mit dem nach b) dargestellten 2.6-Dimethyl-4-*tert.* butyl-phenol gleichen Schmelzpunkts gaben sie keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

b) Darstellung aus *vic.-m*-Xylenol: 12 g *vic.-m*-Xylenol und 9 g Trimethylcarbinol wurden, wie oben beschrieben, mit 40 g 72-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. bei 60—70° gerührt und in gleicher Weise aufgearbeitet. Unter 15 mm destillierten bei 131° 4.5 g eines phenolischen Stoffes über, der sogleich erstarrte. Aus Petroläther lange Nadeln, Schmp. 81—82°.

4.000 mg Subst.: 11.91 mg CO₂, 3.59 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.83, H 10.18. Gef. C 81.20, H 10.04.

Eine weitere geringe Menge dieses Phenolkörpers ließ sich dadurch erhalten, daß die Vorläufe, die hauptsächlich das Ausgangs-Xylenol enthielten, in saurer Lösung mit Formaldehyd behandelt wurden und anschließend das hierbei unverändert gebliebene Dimethyl-butyl-phenol mit Wasserdampf übergetrieben wurde.

¹⁴⁾ III. Mittell.: Journ. prakt. Chem. [2] 159, im Druck [1941].