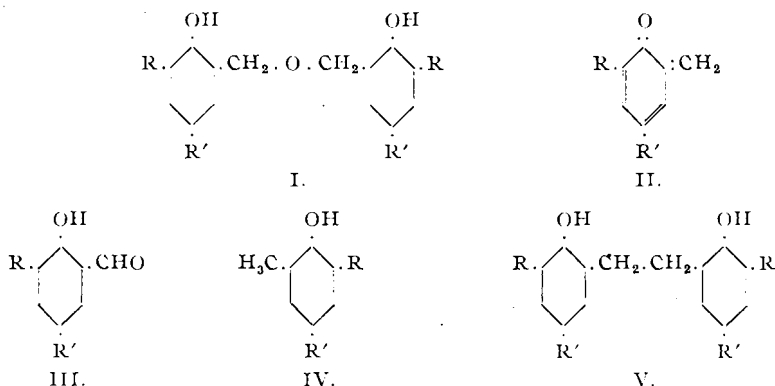


### 14. Kurt Hultzsch: Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze, VIII. Mittel.\*): Zur Bildungsweise der Phenolaldehyde bei der Härtung von Phenolalkoholen.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.]  
(Eingegangen am 13. Dezember 1941.)

Im Laufe der bisherigen Untersuchungen über die beim Härten von Phenolharz-Resolen eintretenden Reaktionen wurde die besondere Rolle der Chinonmethide beim Verharzungsvorgang herausgestellt<sup>1)</sup>. Bei der Härtung von Dialkylphenol-monoalkoholen als Resol-Modellen ergaben sich bei genügend hohem Erhitzen Dioxydibenzyläther (I) und durch weitere Wasserabspaltung aus diesen Chinonmethide (II), die in monomerer Form nicht beständig sind und zu di- und trimeren Gebilden zusammentreten. Diese wandeln sich bei weiterem Erhitzen um, und zwar unter Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Dabei entstehen Phenolaldehyde (III), methylsubstituierte Phenole (IV), Dioxydiphenyläthan-Verbindungen (V) und dunkel gefärbte, nicht destillierbare Harze. Die beiden letztgenannten stellen jeweils die Hauptprodukte dar, während die anderen beiden meist in ziemlich geringer und nur in einzelnen Fällen in größerer Menge entstehen.



Polymere Chinonmethide erleiden bei 200° und darüber die gleichen Veränderungen und ergeben die gleichen Umwandlungsprodukte, wie sie auch beim Verharzen der entsprechenden Monoalkohole selbst oder der daraus hergestellten Dioxydibenzyläther (I) gefunden wurden. Hierbei ist es gleichgültig, auf welchem Wege die Chinonmethide (II) dargestellt worden sind, worauf schon in der III. Mitteilung<sup>2)</sup> ausdrücklich hingewiesen wurde. Gerade dies führte zu dem Schluß, daß Chinonmethide wirklich „Zwischenprodukte“ beim Härtungsvorgang darstellen<sup>3)</sup>.

A. Zinke und E. Ziegler<sup>4)</sup> nehmen dagegen auch noch in ihrer letzten Mitteilung für die Bildung der Phenolaldehyde eine thermische Spaltung der Dioxydibenzyläther im Sinne des nachstehenden Formelschemas, also einen unmittelbaren Übergang von I in III + IV an.

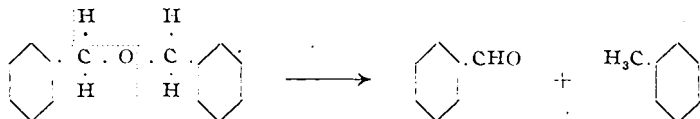
\* ) VII. Mittel.: Kunststoffe **32**, im Druck [1942].

<sup>1)</sup> K. Hultzsch, II.—VI. Mittel., B. **74**, 898, 1533, 1539 [1941]; Journ. prakt. Chem. [2] **159**, 155, 180 [1941].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **159**, 159, 160 [1941].

<sup>3)</sup> B. **74**, 1539 [1941].

<sup>4)</sup> B. **74**, 1729 [1941].



Sie begründen dies mit der Tatsache, daß auch bei Dibenzyläthern ohne phenolische Hydroxylgruppen eine derartige Spaltung in methylsubstituierten Kohlenwasserstoff und Benzaldehyd eintritt. Diese Disproportionierung kommt aber, wie sich aus der Literatur<sup>5)</sup> ergibt, offensichtlich nur beim Sieden, also erst gegen 300° und darüber zustande. Hingegen werden die entsprechenden Verbindungen bei der Verharzung von Phenolalkoholen in der Hauptsache bei 200° oder nur wenig darüber, z. Tl. sogar schon unter 200° gebildet. Es besteht also hierin ein wesentlicher Unterschied zwischen den durch die Zinkesche Formel wiedergegebenen Vorgängen und der Verharzung von Phenolalkoholen oder Dioxydibenzyläthern.

Die von Zinke angenommene Bildungsweise erfordert auch, daß Aldehyd (III) und methylsubstituiertes Produkt (IV) in molaren Mengen nebeneinander entstehen. Dies ist jedoch bei der Verharzung von Phenolalkoholen nicht der Fall. Die Menge des entstandenen Aldehyds beträgt in diesem Falle meist ein Mehrfaches von der des methylsubstituierten Phenols. Sogar bei der von Zinke und Ziegler<sup>4)</sup> beschriebenen Verharzung des 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohols, bei der besonders viel Aldehyd entsteht, konnte offenbar das erwartete 2.4-Dichlor-6-methyl-phenol (IV; R = R' = Cl) nicht aufgefunden werden; dagegen wurde der entsprechende Äthankörper (V; R = R' = Cl) erhalten, für dessen Bildung diese Forscher allerdings keine Erklärung geben.

Zinke und Mitarbeiter<sup>6)</sup> zeigten ferner, daß Phenolalkohole, die in der phenolischen Hydroxylgruppe veräthert oder verestert sind, beim Erhitzen unter Wasseraustritt zwar in die entsprechenden Dibenzyläther übergehen, daß diese aber weitgehend beständig sind und höchstens ganz wenig Formaldehyd abspalten. Dies ließ sich nunmehr auch dadurch bestätigen, daß beim Erhitzen des Diacetats des Di-[2-oxy-3-methyl-5-tert. butyl-benzyl]-äthers (I; R = CH<sub>3</sub>, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) auf 250° und anschließende Destillation (Sdp., 230°) keine nennenswerte Veränderung, vor allem jedoch keine Aldehydbildung beobachtet werden konnte. Demnach ist die freie phenolische Hydroxylgruppe zur Bildung des Aldehyds bei Temperaturen um 200° unbedingt nötig. Diese Feststellung, ferner die Bildung von Oxybenzaldehyden (III) und methylsubstituierten Phenolen (IV) beim Erhitzen polymerer Chinonmethide (II) und die Beobachtung, daß beide durchaus nicht in molaren Mengen nebeneinander auftreten, widerlegen wohl einwandfrei die Zinkesche Ansicht von der Entstehung der Oxybenzaldehyd-Körper; sie sprechen vielmehr zugunsten der Auffassung, daß ihre Bildung über Chinonmethide durch solche Oxydo-Reduktionsvorgänge erfolgt, wie sie in der VI. Mitteilung<sup>3)</sup> schematisch dargestellt worden sind.

Hingegen ist es wahrscheinlich, daß nicht nur, wie bisher angenommen wurde<sup>3)</sup>, die polymeren Chinonmethide in der Hitze die genannten Umwandlungen erleiden, sondern z. Tl. schon ihre monomere Form, sofern diese sich im Temperaturbereich dieser Oxydo-Reduktionsvorgänge bildet. Hierfür sprechen folgende Tatsachen:

Es hat sich gezeigt, daß bei der Aushärtung von Dialkylphenol-monoalkoholen jeweils mehr Aldehyd und methylsubstituiertes Phenol entstehen

<sup>5)</sup> A. Zinke u. F. Hanus, B. **74**, 205 [1941].

<sup>6)</sup> A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 126 [1939]; F. Hanus u. E. Fuchs, ebenda **153**, 327 [1939].

als beim Erhitzen von polymeren Chinonmethiden, obwohl im ersteren Fall auch noch Bildung von Methylenkörpern (VI) durch Formaldehyd-Abspaltung aus den Dioxydibenzyläthern (I) stattfindet. Beispielsweise konnte unter den Umwandlungsprodukten des trimeren 3.5-Dimethyl-chinon-(2)-methids (II;  $R = R' = CH_3$ ) der Aldehyd (III;  $R = R' = CH_3$ ) überhaupt nur spurenweise aufgefunden werden, und auch Mesityl (IV;  $R = R' = CH_3$ ) war nur in sehr geringer Menge vorhanden. Es waren fast nur der Äthan-körper (V;  $R = R' = CH_3$ ) und nicht destillierbares Harz entstanden. Auch das dimere 3-Methyl-5-*tert.* butyl-chinon-(2)-methid (II;  $R = CH_3$ ,  $R' = C(CH_3)_3$ ) lieferte beim Erhitzen auf  $230^\circ$  neben 2.6-Dimethyl-4-*tert.* butyl-phenol (IV;  $R = CH_3$ ,  $R' = C(CH_3)_3$ ) verhältnismäßig wenig Aldehyd (III;  $R = CH_3$ ,  $R' = C(CH_3)_3$ ), in der Hauptsache jedoch wiederum die entsprechende Äthanverbindung (V;  $R = CH_3$ ,  $R' = C(CH_3)_3$ ) und das nicht destillierbare Harz. Dagegen entstanden, wie früher gezeigt wurde<sup>7)</sup>, bei der Verharzung der entsprechenden Phenolalkohole selbst wesentlich mehr Aldehyd und methylsubstituiertes Phenol.

Ähnlich verlief die Verharzung des polymeren 3-Methyl-5-cyclohexyl-chinon-(2)-methids (II;  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_{11}$ ); hier konnten zwar nach Erhitzen auf  $230^\circ$  auch die gleichen Reaktionsprodukte gefaßt werden wie bei der Härtung des 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohols selbst<sup>8)</sup>, doch wog die zuerst übergehende Fraktion, die den Aldehyd III ( $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_{11}$ ) und wahrscheinlich auch das Phenol IV ( $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_{11}$ ) enthielt, nur etwa die Hälfte von dem, was bei der Verharzung einer entsprechenden Menge des Phenolalkohols zu erwarten gewesen wäre.

Im dimeren und wahrscheinlich auch im trimeren *o*-Chinonmethid ist die Äthan-Brücke bereits vorgebildet<sup>9)</sup>. Umwandlungsprodukte mit dieser können deshalb aus polymeren Chinonmethiden bevorzugt entstehen. Andererseits werden sich die nur einen Phenolkern enthaltenden Aldehyde III und Phenole IV vermutlich leichter aus monomeren Chinonmethiden II unmittelbar bilden.

Auch andere Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich Chinonmethide ohne die Zwischenstufe der polymeren Formen durch Oxydation und Reduktion umwandeln können. Z. B. war unter den Verharzungsprodukten des 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohols<sup>10)</sup> seinerzeit überraschend viel 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (etwa 16%) aufgefunden worden. Es wurde damals bereits erwähnt, daß bei *para*-ständigen Methylolgruppen die Härtungsreaktionen erst bei höheren Temperaturen einsetzen als bei den *o*-Methylolphenolen. Offenbar tritt also stets um so mehr Aldehyd auf, je höher die Temperatur bei der Entstehung der Chinonmethide ist. Bilden sich diese bei tieferer Temperatur, dann ist die Polymerisation vor der Aldehydbildung bevorzugt.

Ein gleichartiges Verhalten zeigt der ebenfalls sehr träge reagierende 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol, der von Zinke und Ziegler<sup>4)</sup> als Resol-Modell gewählt wurde. Bei seiner Verharzung stellten diese Forscher — offenbar bei längerer Versuchsdauer als bei den eigenen Arbeiten — schon unterhalb  $200^\circ$  die Bildung erheblicher Mengen des Dichlorsalicylaldehyds

<sup>7)</sup> B. 74, 904 [1941]; Journ. prakt. Chem. [2] 159, 170 [1941].

<sup>8)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 159, 166 [1941].

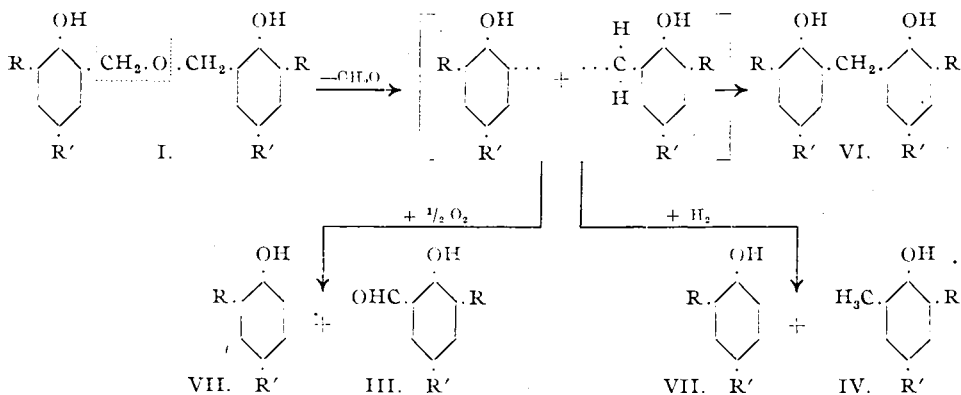
<sup>9)</sup> Vergl. K. Hultzsck, Journ. prakt. Chem. [2] 159, 180 [1941].

<sup>10)</sup> K. Hultzsck, B. 74, 1533 [1941].

(III; R = R' = Cl) fest, während sie ein polymeres Chinonmethid (II; R = R' = Cl) nicht fassen konnten. In eigenen Härtingsversuchen mit diesem Phenolalkohol wurde bei 170° ebenfalls kein polymeres Chinonmethid gefunden. Aber bei 205° konnte es erhalten werden, wenn auch nur in einer Ausbeute von weniger als 5%. Es stellt wahrscheinlich eine Mischung der dimeren und trimeren Form dar, von denen die letztere in sehr geringer Menge rein erhalten wurde. Auch hier besteht offenbar ein Zusammenhang zwischen der erst bei höherer Temperatur oder nach längerer Zeit eintretenden Chinonmethidbildung, der geringen Menge des als Zwischenprodukt auftretenden polymeren Chinonmethids und der Entstehung größerer Aldehydmengen.

Der 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol stellt für das Studium der Verharzungsvorgänge insofern kein günstiges Resol-Modell dar, als die zwei Chlor-Substituenten die Reaktionsfähigkeit des Phenols bzw. des Phenolalkohols wesentlich verändern. Z. B. läßt sich die Bildung des Phenolalkohols in befriedigender Ausbeute erst bei Einsatz eines beträchtlichen Formaldehyd-Überschusses und nach längerem Erwärmen erreichen, während normalerweise die Methylolgruppen mit molaren Mengen Formaldehyd und schon bei Zimmertemperatur ausgebildet werden. Dieser Phenolalkohol ist eben gegen Hitze auch viel unempfindlicher als die bisher untersuchten *o,p*-disubstituierten Resol-Modelle. So wurde er z. B. nach Erhitzen auf 205° z. Tl. unverändert zurückerhalten. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension des Phenolalkohols in Eisessig entsteht nicht wie bei sämtlichen bisher untersuchten Methylolverbindungen das Phenol-pseudochlorid, sondern das schon von Zinke und Ziegler<sup>11)</sup> beschriebene 2.4-Dichlor-6-oxymethylphenyl-acetat. Auch in äther. Lösung und selbst in siedendem Toluol wird der 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff nicht verändert. Daher ließ sich auch das polymere Chinonmethid (II; R = R' = Cl) nicht über das Pseudochlorid herstellen.

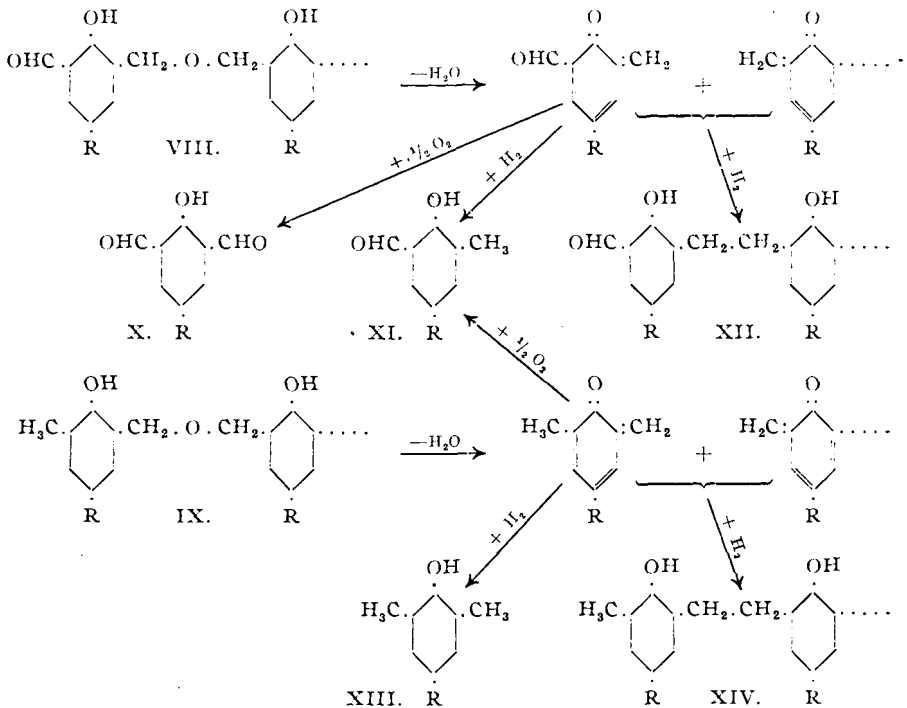
Die bei der Härting von Dialkylphenol-monoalkoholen gewonnenen Ergebnisse lassen sich auch auf die für die technischen Härtingvorgänge wichtigeren Phenoldialkohole übertragen; denn die Bildung von Phenoldialdehyden bei der Härting von Phenoldialkoholen kann man ebenfalls durch solche Oxydo-Reduktionsvorgänge erklären. Bei der beobachteten Formaldehyd-Abspaltung aus Dioxydibenzyläthern, die zur Ausbildung von Methylen-Brücken führt, bricht offenbar zunächst die Methylenäther-Brücke etwa nach folgendem Schema auseinander, und die nach dem Ent-



<sup>11)</sup> B. 74, 1733 [1941].

weichen von Formaldehyd verbleibenden Reste schließen sich unmittelbar zum Dioxydiphenylmethan (VI) zusammen. Dieser Vorgang findet teilweise in dem Temperaturbereich statt, in dem auch die Oxydo-Reduktionsvorgänge der Chinonmethide vor sich gehen. Dabei könnten als Nebenreaktion Oxybenzaldehyd (III), methylsubstituiertes Phenol (IV) und das Ausgangsphenol (VII) entstehen. Letzteres würde in Gegenwart von Formaldehyd sofort wieder in Reaktion treten und ist deshalb wahrscheinlich nicht aufzufinden.

Oxydo-Reduktionsvorgänge an Endgruppen.



Die Härtungsvorgänge bei Harzen mit einer Äther-Kette, wie sie nach Zinke und Mitarbeitern<sup>9)</sup> beim Erhitzen von Phenoldialkoholen zuerst gebildet wird, werden nach dem Gesagten den im voranstehenden Schema dargestellten Verlauf nehmen. Zunächst würden beim weiteren Erhitzen carbonylhaltige (VIII) und methylsubstituierte (IX) Endglieder entstehen; aus diesen wären unter sinngemäßer Übertragung der in der VI. Mitteilung<sup>9)</sup> schematisch dargestellten Oxydo-Reduktionsvorgänge für den weiteren Ablauf der Härtung folgende Reaktionsprodukte zu erwarten: Nach Abspaltung von Wasser liefert VIII durch Oxydation in geringer Menge Dialdehyd X, durch Reduktion wenig methylsubstituierten Aldehyd XI und als Hauptprodukt ein carbonylhaltiges Endglied XII mit einer Äthan-Brücke. In gleicher Weise ergäbe das Endglied IX nach Abspaltung von Wasser durch Oxydation wiederum den Monoaldehyd XI, durch Reduktion geringe

Mengen des dimethylsubstituierten Phenols XIII und in der Hauptsache einen durch Formel XIV dargestellten Kettenabschluß.

Unter den Härtingsprodukten verschiedener Phenoldialkohole haben Zinke und Mitarbeiter<sup>6)</sup> geringe Mengen Dialdehyd (X) bereits nachgewiesen. Es liegen Anzeichen vor, daß bei der Verharzung von *p-tert.* Butylphenoldialkohol und *p*-Diisobutylphenol-dialkohol, die in beiden Fällen zu löslichen und schmelzbaren Härtingsprodukten führt, neben den entsprechenden Dialdehyden (X) auch die Monoaldehyde (XI) entstehen, und daß auch die nichtflüchtigen Hauptteile der gehärteten Harze in geringem Maße Aldehydgruppen enthalten. Über diese Befunde soll später berichtet werden.

Jedenfalls stellt die Aldehydbildung aus Dioxydibenzyläthern oder Phenolalkoholen offenbar keinen Sondervorgang dar; sie ist vielmehr ein Teilvorgang bei den über die Chinonmethidstufe führenden Härtingsreaktionen und spielt bei diesen mengenmäßig meist sogar nur eine untergeordnete Rolle. Nach allen bisher gemachten Erfahrungen verlaufen diese Reaktionen bei verschiedenen Phenolalkoholen gleichartig. Die im einzelnen gefundenen Unterschiede sind vor allem durch die Substituenten, in zweiter Linie auch durch die Reaktionsbedingungen hervorgerufen. Zum Verständnis der Vorgänge bei der Phenolharz-Härtung ist vor allem die Erkenntnis wichtig, daß sich aus den Dioxydibenzyläthern beim Erhitzen über 150°, vor allem um 200°, Chinonmethide bilden, die entweder unmittelbar oder nach vorhergehender Dimerisation oder Trimerisation durch Oxydo-Reduktionsvorgänge weiter umgewandelt werden.

Welche Rolle solche Reaktionen, die bei der Aushärtung sowohl von Phenolmono- als auch von -polyalkoholen stattfinden, bei der Härtung technischer Phenolharze spielen, wurde in einer zusammenfassenden Arbeit an anderer Stelle (Mitteil. VII\*) dargelegt.

### Beschreibung der Versuche.

Umwandlung des trimeren 3.5-Dimethyl-chinon-(2)-methids (II;  $R = R' = CH_3$ ) beim Erhitzen.

Der in der II. Mittel.<sup>12)</sup> beschriebene Versuch wurde wiederholt. Nach dem Erhitzen von 10 g des kristallisierten Chinonmethids (II;  $R = R' = CH_3$ ) auf 250° wurden bei nachfolgender Destillation unter 1 mm bei etwa 70° diesmal 0.3 g Vorlauf aufgefangen. Er stellte ein gelbliches Öl dar, das sich mit starker Gelbfärbung in Lauge löste. Diese Farberscheinung wies auf das Vorhandensein von Aldehyd III hin. Die alkalische Lösung wurde mit Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung erwärmt und durch Säurezusatz ein oximhaltiger Niederschlag abgeschieden. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde dieser mit warmem Petroläther ausgezogen. Als Rückstand hinterblieben einige Krystalle, welche die gleiche schwache Violettfärbung aufwiesen, die beim Oxim des früher dargestellten Aldehyds (III;  $R = R' = CH_3$ )<sup>13)</sup> beobachtet wurde. Zur weiteren Reinigung und Identifizierung reichte die Substanzmenge nicht aus.

<sup>12)</sup> B. 74, 903 [1941].

<sup>13)</sup> B. 74, 904 [1941].

Aus der Petrolätherlösung schieden sich beim Abkühlen gelbe Krystalle ab, die durch Mischschmelzpunkt als Anteil der Hauptfraktion erkannt wurden. Beim Eindampfen der Petrolätherlösung hinterblieb Mesitol vom Schmp. 70°, welches mit einem früher dargestellten Präparat eine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigte.

Wie bei dem in der II. Mitteil. bereits beschriebenen (siehe<sup>14)</sup> ergab die weitere Destillation 3.5 g Äthanverbindung (V;  $R = CH_3$ ;  $R' = C(CH_3)_3$ ) vom Sdp.<sub>1</sub> 200—210° und als Rückstand 6.0 g dunkelgefärbtes Harz.

#### Umwandlung des dimeren 3-Methyl-5-*tert.* butyl-chinon-(2)-methids (II; $R = CH_3$ , $R' = C(CH_3)_3$ ) beim Erhitzen.

Das dimere Chinonmethid (II;  $R = CH_3$ ,  $R' = C(CH_3)_3$ ) wurde nach den in der III. Mitteil.<sup>15)</sup> gemachten Angaben über das Pseudochlorid vom Sdp.<sub>1</sub> 130° hergestellt. Um alle phenolischen Anteile sicher auszuschließen, wurde es in äther. Lösung mit Lauge ausgeschüttelt. 6.5 g des öligen Chinonmethids wurden auf 230° erhitzt und das nunmehr dunkel gefärbte Harz bei 3 mm destilliert:

1. Fraktion, Sdp.<sub>3</sub> 110—170°, 1.2 g; 2. Fraktion, Sdp.<sub>3</sub> 220—240°, 2.3 g; Rückstand (bei 270° im Destilliergut) 2.3 g.

Die erste Fraktion, ein gelbliches Öl, wurde in alkohol. Lösung mit Semicarbazid kurz erwärmt. Durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Petroläther wurden 0.15 g krystallines Semicarbazon des Aldehyds (III;  $R = CH_3$ ,  $R' = C(CH_3)_3$ ) abgeschieden. Es stimmte in seinen Eigenschaften mit dem in der III. Mitteil.<sup>7)</sup> beschriebenen Produkt vollkommen überein und wurde durch Mischschmelzpunkt identifiziert. Die Petrolätherlösung wurde eingedampft. Der Rückstand (1.1 g) schied über Nacht Krystalle ab, die nach Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Petroläther bei 79—80° schmolzen und mit dem in der VI. Mitteil.<sup>16)</sup> beschriebenen 2.6-Dimethyl-4-*tert.*butyl-phenol keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gaben.

Die zweite Fraktion krystallisierte nach Anreiben mit Petroläther. Es wurden bei 74° schmelzende Krystalle erhalten, die mit der bereits beschriebenen Äthanverbindung (V;  $R = CH_3$ ;  $R' = C(CH_3)_3$ )<sup>7)</sup> identisch waren.

Diese Verbindung hält offenbar hartnäckig Lösungsmittelreste fest, die z. B. im evakuierten Exsiccator über Nacht nicht entweichen. Erst bei längerem Aufbewahren der Präparate oder bei mehrstündigem Erwärmen im Hochvak. auf 40—50° steigt der Schmelzpunkt an. Die Präparate schmelzen dann uneinheitlich und sind bei etwa 110° durchgeschmolzen. Wird ein solches höher schmelzendes Produkt erneut aus Petroläther umkrystallisiert, so liegt der Schmelzpunkt anfänglich wieder bei 72—78°. Diese Erscheinung wurde an allen Präparaten beobachtet.

#### Umwandlung des polymeren 3-Methyl-5-cyclohexyl-chinon-(2)-methids (II; $R = CH_3$ , $R' = C_6H_{11}$ ) beim Erhitzen.

Das polymere Chinonmethid (II;  $R = CH_3$ ,  $R' = C_6H_{11}$ ) wurde über das Phenolpseudochlorid nach der in der III. Mitteil.<sup>17)</sup> angegebenen Weise

<sup>14)</sup> B. 74, 1542 [1941].

<sup>15)</sup> Journ. prakt. Chem. [2], 159, 171 [1941].

<sup>16)</sup> B. 74, 1543 [1941].

<sup>17)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 159, 168 [1941].

hergestellt. Zur Verharzungsreaktion wurde das orangefarbene, mit Alkohol ausgekochte, harzige Produkt verwendet, welches ein Gemisch der dimeren und trimeren Form darstellt. Von diesem wurden 8.5 g 10 Min. auf 240° erhitzt und anschließend bei 2 mm destilliert:

1. Fraktion, Sdp.<sub>2</sub> 120---160°, 0.66 g; 2. Fraktion, Sdp.<sub>2</sub> 280—300°, 3.72 g; Rückstand (bei 360° im Destilliergut) 3.70 g.

Aus der ersten Fraktion wurde wie im vorhergehenden Versuch der Aldehyd (III; R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) als Semicarbazon in einer Menge von 0.24 g abgeschieden. Dieses war identisch mit dem bei 196° schmelzenden Semicarbazon, das bei der Aushärtung von 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexylbenzylalkohol gefaßt worden war<sup>8)</sup>. Der phenolische Anteil krystallisierte auch nach mehrtägigem Stehenlassen nicht.

Die zweite, sehr hoch siedende Fraktion schied nach dem Verdünnen mit Petroläther Krystalle vom Schnmp. 157° ab, die mit der früher erhaltenen Dioxiverbindung C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> vom Schmelzpunkt 157°<sup>18)</sup> keine Schmelzpunktsenkung gaben.

Versuch zur Verharzung des Diacetats aus dem Di-[2-oxy-3-methyl-5-*tert.* butyl-benzyl]-äther (I; R = CH<sub>3</sub>, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) durch Erhitzen.

9 g des früher<sup>19)</sup> beschriebenen, bei 143° schmelzenden Diacetats aus I (R = CH<sub>3</sub>, R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) wurden 20 Min. auf 250° erhitzt und anschließend im Hochvak. destilliert. Sdp.<sub>1,2</sub> 230°. Der Stoff destillierte einheitlich und fast restlos über, krystallisierte sofort wieder aus und erwies sich als unverändertes Diacetat. Auch der geringe, beim Erkalten krystallin erstarrende Rückstand bestand aus Diacetat.

#### Versuche zur Darstellung des Phenolpseudochlorids aus 3,5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol.

Der Phenolalkohol wurde in Anlehnung an die von Zinke und Ziegler<sup>11)</sup> gemachten Angaben dargestellt. Schnmp. 82° (aus Benzol-Petroläther). Der Phenolalkohol ist in Wasser einigermaßen löslich; beim Unkrystallisieren aus kochendem Wasser wird er in sehr reiner Form erhalten.

In seine äther. Lösung wurde bei Zimmertemperatur mehrere Stunden HCl eingeleitet. Am nächsten Tag wurde der Äther abgedampft, wobei unveränderter Phenolalkohol hinterblieb. Ebenso wurde nach dem Durchleiten von HCl durch eine Lösung des Phenolalkohols in siedendem Toluol dieser unverändert zurückerhalten.

5 g 3,5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol wurden in 10 g Eisessig suspendiert und HCl eingeleitet. Der Phenolalkohol ging nach kurzer Zeit in Lösung. Später schieden sich reichlich Krystalle ab, die abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Nach dem Schnmp. (115°) sowie dem Chlorgehalt lag

<sup>18)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **159**, 167 [1941].

<sup>19)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **159**, 169 [1941].



das von Zinke und Ziegler<sup>11)</sup> auf ähnliche Weise dargestellte 2.4-Dichlor-6-oxymethyl-phenyl-acetat vor.

41.2 mg Sbst.: 48.7 mg AgCl, 3.50 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 30.17. Gef. Cl 29.24 (gravimetr.), 30.12 (titimetr.).

Die Mutterlauge der Krystalle lieferte nach Wasserzusatz weiteres 2.4-Dichlor-6-oxymethyl-phenyl-acetat.

Polymeres 3.5-Dichlor-chinon-(2)-methid (II; R = R' = Cl).

5 g 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol wurden 15 Min. auf 170° erhitzt; nach dem Erkalten wurde die rötliche Masse in Äther gelöst und mit 2-n. Natronlauge durchgeschüttelt, worin die Substanz restlos löslich war; die Ätherschicht hinterließ beim Eindampfen keinen Rückstand. Das durch Ansäuern der alkalischen Lösung ausgefallene Harz schied nach dem Aufnehmen in Petroläther nach einiger Zeit unveränderten Phenolalkohol ab.

10 g des Phenolalkohols wurden in einem Reagensglas innerhalb 20 Min. auf 205° gebracht und 10 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei wurde Wasser abgespalten, und die Masse färbte sich dunkelrot. Sie wurde in Äther aufgenommen und mit 2-n. Natronlauge ausgezogen. Die äther. Lösung lieferte beim Eindampfen 0.4 g gelblich-weißen Rückstand, der mit Alkohol ausgekocht wurde. Dabei gingen die gelben Anteile weitgehend in Lösung. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der Filtrückstand aus Benzol umkrystallisiert, wobei die Krystall-Abscheidung (70 mg) durch Hinzufügen von wenig Petroläther gefördert wurde. Die so gereinigte, in sehr schön rechtwinkligen Krystallen abgeschiedene Verbindung stellt nach ihren Eigenschaften und dem gefundenen Chlorgehalt sehr wahrscheinlich das trimere 3.5-Dichlor-chinon-(2)-methid mit 3 Molekülen Krystall-Benzol dar.

30.8 mg Sbst.: 2.40 ccm  $n_{10}^2$ -AgNO<sub>3</sub>.

(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. Ber. Cl 28.02. Gef. Cl 27.63.

Hierfür sprechen auch die Schmelzerscheinungen: Bei etwa 180° spaltet die Substanz Benzol ab, krystallisiert aber wieder durch. Bei 260° färbt sie sich langsam bräunlich und schmilzt bei 278—280° unter starker Dunkel-färbung und Zersetzung. Die aus der alkohol. Mutterlauge noch in sehr geringer Menge ausgeschiedenen, nicht sehr gut ausgebildeten Krystalle enthielten offenbar keinen Krystall-Alkohol. Sie schmolzen ohne sichtbare Abgabe von Lösungsmittel bei 272—276°.

Aus dem wäbr.-alkal. Anteil des Versuchs ließ sich nach Ansäuern und Ausäthern durch Ausschütteln mit Natriumbisulfidlösung kein Aldehyd abtrennen. Das nach dem Eindampfen der äther. Lösung erhaltene rote Harz lieferte auf Zusatz von Benzol-Petroläther größere Mengen des von Zinke und Ziegler<sup>20)</sup> beschriebenen, bei 110° schmelzenden Äthers (I; R = R' = Cl). Aus dem nun verbliebenen Anteil sublimierte bei 1.5 mm und 150° Badtemperatur unveränderter Phenolalkohol.

<sup>20)</sup> B. 74, 1734 [1941].