

setzen von dessen Essigester-Lösung mit Alkohol fiel das Harz als amorphes Pulver aus, das nach der Analyse annähernd einem Produkt  $[(C_9H_8)_2O]_n$  — also 2 Mol. Inden auf 1 Atom Sauerstoff — entspricht.

$C_{18}H_{16}O$ . Ber. C 87.65, H 6.20. Gef. C 87.01, H 6.40.

Der I,augeauszug wurde mit Wasserdampf abgeblasen, um die emulgierten Indenreste zu entfernen, alsdann filtriert, um das durch Wasserdampf-Dest. gebildete Harz (etwa 3 g) zu beseitigen, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und schließlich heiß filtriert. Auf dem Filter verblieb ein nach Zimt riechendes, dunkelbraunes Harz (etwa 20 g). Beim Abkühlen des Filtrats bildeten sich Krystalle, Schmp.  $83^{\circ}$ , die sich als Melilotsäure erwiesen (Literaturangabe: Schmp.  $82-83^{\circ}$ ). Ausb. 17.7 g.

Die Säure geht bei  $30-40^{\circ}$  im Hochvak. in das Lacton, 2-Oxo-chroman, über.

$C_9H_8O_2$ . Ber. C 72.95, H 5.44. Gef. C 72.99, H 5.43.

Aus dem Filtrat von der Melilotsäure ließ sich *trans*-Hydrinden-glykol isolieren. Schmp.  $158^{\circ}$  (Literaturangabe:  $158^{\circ}$ ). Ausb. 6 g.

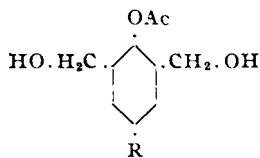
### 51. Alois Zinke und Erich Ziegler: Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung.

(Experimentell bearbeitet mit Elfriede Martinowitz, Herta Pichel-mayer, Margarete Tomio, Helga Wittmann-Zinke und Sieglinde Zwanziger.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie u. d. Institut für Pharmazeut. Chemie d. Reichs-universität Graz.]

(Eingegangen am 16. Februar 1944.)

In der VIII. Mitteilung konnten A. Zinke<sup>1)</sup> und Mitarbeiter zeigen, daß in den bei Temperaturen bis etwa  $170^{\circ}$  gewonnenen Härtingsprodukten des *p*-Cyclohexyl-phenoldialkohols (I) vorwiegend Polyäther vorhanden sind. Der Nachweis gelang durch Verseifung der Harze mit Bromwasserstoff. Die Bromwerte der Verseifungsprodukte liegen nahe dem für das Dibromid des Di-alkohols (I) berechneten, das ja quantitativ entstehen müßte, wenn ausschließlich Polyäther vorlägen. Auch das Ergebnis dieser Versuche spricht demnach dafür, daß sich im Anfangsstadium des Härtingvorgangs vorwiegend Ätherbrücken ausbilden.

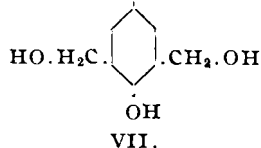
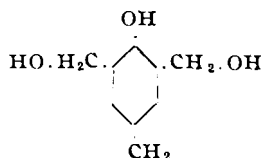
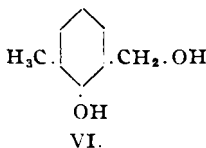
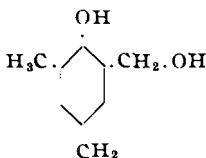
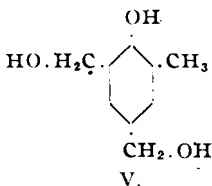


I, R =  $C_6H_{11}$ , Ac = H

II, R =  $CH_3$ , Ac = H

III, R =  $CH_3$ , Ac =  $O_2S.C_6H_4.CH_3$

IV, R =  $C_6H_5$ , Ac = H



<sup>1)</sup> A. Zinke, M. Tomio u. K. Lercher, B. **75**, 151 [1942].

Da uns Versuche dieser Art brauchbar erschienen, die Kenntnisse über die Härtungsreaktionen zu erweitern, führten wir sie auch mit anderen Modellverbindungen (den Ein- und Zweikernphenoldialkoholen II, IV, V, VI und dem 4.4'-Dioxy-diphenylmethan-3.5.3'.5'-tetraalkohol, VII) durch. Auch die aus diesen Phenolalkoholen durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Härten bei Temperaturen bis etwa 170° erhaltenen Harze bestehen, wie die Versuchsergebnisse zeigen, vorwiegend aus Polyäthern (Tafel A). Durch Erhöhung der Härtungstemperatur über 170°

Tafel A.

Verbindung: Temp.	II		IV		V		VI		VII		III	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
	—	54.38*)	—	44.90*)	—	54.38*)	—	38.61*)	—	55.91*)	—	35.68*)
110°	—	—	3.46	39.90	—	—	—	—	8.41	49.39	—	—
120°	8.12	—	—	—	9.81	51.31	—	—	—	—	—	—
130°	10.64	45.18	8.13	29.99	10.05	48.54	3.60	38.4	—	—	—	—
140°	16.34	36.03	9.15	27.77	11.35	48.11	7.57	33.14	—	—	—	—
150°	20.70	—	10.88	22.60	13.53	42.37	8.87	—	11.81	41.07	—	—
160°	21.85	27.28	12.94	10.33	13.63	—	9.72	23.55	—	—	—	—
170°	—	—	—	—	20.33	17.64	10.84	22.55	13.29	36.28	—	—
180°	23.95	17.51	15.12	6.35	20.22	17.82	11.36	15.43	—	—	—	—
190°	—	—	—	—	—	—	—	—	15.47	19.66	4.09	30.33
200°	25.94	7.84	16.83	4.95	26.22	7.17	12.64	5.89	—	—	3.95	30.17
210°	—	—	—	—	—	—	—	—	16.92	7.18	4.21	—
220°	26.79	3.36	16.72	2.44	29.16	2.85	12.05	5.71	—	—	6.78	—
230°	—	—	—	—	—	—	—	—	18.18	5.54	7.28	29.61
240°	27.36	2.13	—	—	—	—	—	—	—	—	9.60	—
250°	—	—	—	—	—	—	—	—	19.89	4.67	14.52	14.48
270°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	47.19	3.62

\*) Ber. Bromwerte der Bromide der Ausgangsalkohole.

a = Gew.-Verlust in %, b = Bromgehalt der HBr-Verseifungsprodd. in %.

ändert sich aber das Aufbauprinzip der Harze. Die Bromwerte der Verseifungsprodukte nehmen mit steigender Härtungstemperatur und höherem Gewichtsverlust rasch ab. Eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Erscheinung ergibt sich bei Verlängerung der Härtungsdauer bei gleichbleibenden tieferen Temperaturen (Tafel B). Das Absinken der Bromwerte läßt auf Reaktionen unter Beteiligung der Ätherbrücken schließen. Welche Veränderungen des Bauprinzips diese Vorgänge bewirken, läßt sich aus den Ergebnissen unserer Versuche natürlich nicht erkennen, wohl aber ist durch sie eindeutig festgestellt, daß bei der Hitzehärtung von Phenolpolyalkoholen bei tieferen Temperaturen (bis etwa 160°) die Ausbildung von Ätherbrücken bevorzugt eintritt. Diese ist demnach nicht eine Nebenreaktion, wie R. Schäfer<sup>2)</sup> meint, auch nicht eine nur in Ausnahmefällen eintretende Umsetzung, wie J. Scheiber<sup>3)</sup> annimmt, sondern die Primärreaktion des Härtungsprozesses, die bei der Herstellung technischer Resole durch die Art der Aufarbeitung vielleicht schon z. Tl. im Zuge der Gewinnung stattfindet.

<sup>1)</sup> Fette und Seifen 49, 787 [1942].

<sup>2)</sup> Chemie u. Technologie d. künstl. Harze, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart 1943, S. 435.

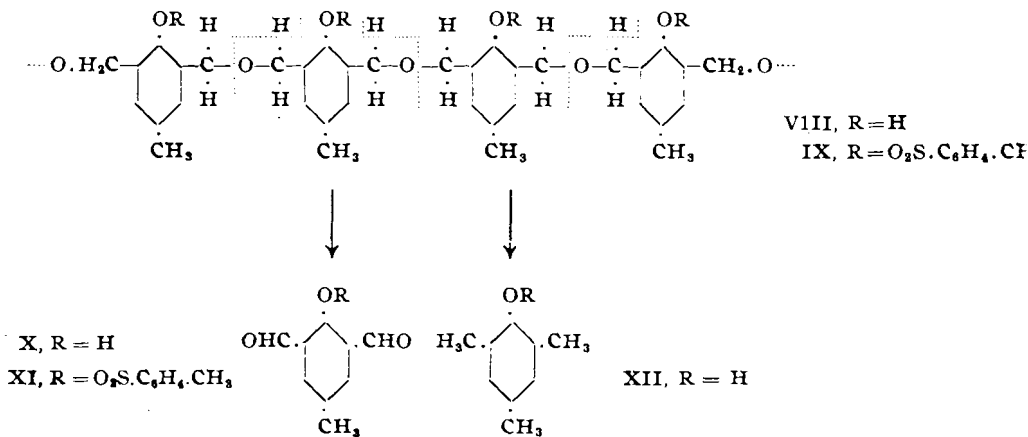
Tafel B.

Verb.:	Temp.	1/2 Stde.		4 Stdn.		140°		1/2 Stde.		4 Stdn.		13 Stdn.		Zeit				
		5.00	43.07	7.86	39.72	5.85	9.08	11.41	42.35	37.14	30.11							
I	130°	7.64	39.15	11.23	28.56	16.10	16.28	17.96	8.34	180°	15.92	10.25	18.88	7.46	19.31	7.35	a	b
		6 Stdn.	16 Stdn.	46 Stdn.	6 Stdn.	12 Stdn.	16 Stdn.											
IV	110°	3.46	39.90	7.04	29.87	8.21	26.98	9.51	24.71								a	b
		8 Stdn.	12 Stdn.	16 Stdn.	32 Stdn.	36 Stdn.												
V	120°	9.81	51.31	16.01	27.22	17.76	25.26	19.28	22.21	22.66	18.35	23.13	18.04				a	b
		8 Stdn.	12 Stdn.	16 Stdn.	32 Stdn.	36 Stdn.												
VII	110°	8.41	49.39	12.47	42.44	12.85	40.51	150°	11.81	41.07	13.46	34.84	13.90	34.36			a	b
		4 Stdn.	8 Stdn.	1/2 Stde.	4 Stdn.	8 Stdn.												

a = Gew.-Verlust in %. b = Brom-Geh. der HBr-Verseifungsprodd. in %.

Bei der Härtung von Phenoldialkoholen entstehen auch die den Ausgangsalkoholen entsprechenden Aldehyde<sup>4)</sup>. Sie sublimieren bei Temperaturen um 160—170° aus den Harzen heraus, entstehen aber meist nur in geringer Menge. Später wurde festgestellt, daß sie auch bei der Härtung von Phenolmonokoholen<sup>5) 6)</sup> auftreten.

Da einfache Dibenzyläther bei höheren Temperaturen einen analogen Zerfall erleiden, führen A. Zinke<sup>4)</sup>, F. Hanus und E. Ziegler die Entstehung der Phenolaldehyde (X) beim Härtungsprozeß auf eine thermische Spaltung der primär gebildeten Oxybenzyläther (VIII) zurück:



<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 152, 126 [1939].

<sup>5)</sup> K. Hultzsck, Journ. prakt. Chem. [2] 159, 155 [1941]; B. 74, 1533, 1539 [1941]; 75, 106 [1942]; K. Hultzsck u. G. Schiemann, B. 75, 363 [1942].

<sup>6)</sup> H. v. Euler, E. Adler, I. O. Cedwall u. O. Törnngren, Ark. Kemi, Mineral. Geol. 15 A, Nr. 11 [1941].

Dieses Reaktionsschema läßt neben dem Auftreten der Phenolaldehyde die Bildung von methylsubstituierten Phenolen (XII) voraussehen, die von K. Hultzsch<sup>5)</sup> auch unter den Härtingsprodukten aufgefunden wurden. Dieser Forscher ist der Ansicht, daß sich die Phenolaldehyde und methylsubstituierten Phenole durch einen Oxydo-Reduktionsprozeß über Chinonmethide bilden. K. Hultzsch wendet gegen die Auffassung von Zinke, Hanus und Ziegler ein, daß die Disproportionierung einfacher Benzyläther erst bei ihren Siedetemperaturen zustande kommt. Hingegen zerfallen aber die bei der Härtung auftretenden Oxybenzyläther schon bei wesentlich tieferen Temperaturen.

Der leichtere Zerfall der Oxybenzyläther wie auch ihre leichtere Entstehung, sind aber offenbar durch die Anwesenheit der freien phenolischen Hydroxylgruppen bedingt, denn durch Veresterung dieser tritt eine Veränderung im Verhalten ein. Bildung und thermische Spaltung veresterter Oxybenzyläther erfolgen im Vergleich mit den nicht veresterten Verbindungen bei wesentlich höheren Temperaturen.

K. Hultzsch<sup>7)</sup> versucht seine Annahme über die Entstehung der Phenolaldehyde und methylsubstituierten Phenole durch Modellversuche zu begründen. Er erhitzte polymere Chinonmethide auf 230—250° und destillierte die Zersetzungsprodukte im Vakuum ab. Da aber diese Modellverbindungen (wie z. B. das trimere 3.5-Dimethyl-chinon-(2)-methid) nur geringe Mengen Phenolaldehyd lieferten, vermutet Hultzsch<sup>7)</sup>, daß nicht die polymeren Methylenchinone, sondern ihre monomeren Formen die Phenolaldehydbildung bedingen. Bei einer Überprüfung mit dem oben genannten Chinonmethid gelang es uns nicht, die Anwesenheit des zu erwartenden 2-Oxy-3.5-dimethylbenzaldehyds im Destillat nachzuweisen, es enthielt nur das 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyläthan und Mesityl (XII). Bei der Härtung des 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyläthers bildet sich hingegen der 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd und das Mesityl schon unter 170°. Ein analoger Versuch mit dem 3.5-Dichlor-chinon-(2)-methid, das wir über das leicht erhältliche Pseudobromid ohne Schwierigkeiten darstellen konnten, lieferte ebenfalls keinen Aldehyd, obwohl gerade dieser bei der Härtung des 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohols in überraschend großer Menge<sup>8)</sup> auftritt.

Das Diacetat des Bis-[2-oxy-3-methyl-5-*tert.* butyl-benzyl]-äthers verändert sich nach K. Hultzsch<sup>7)</sup> beim Erhitzen auf 250° nicht, es entsteht vor allem kein Phenolaldehyd. Aus diesem Befund schließt er, daß zur Phenolaldehyd-Bildung bei Temperaturen um 200° freie phenolische Hydroxylgruppen vorhanden sein müssen.

Am Beispiel des *p*-Toluolsulfonsäureesters des *p*-Kresol-*o.* *o'*-dialkohols (III) können wir aber zeigen, daß diese Voraussetzung nicht zutrifft. Dieser Ester (III) spaltet bei 205—210° im CO<sub>2</sub>-Strom ein Mol. Wasser unter Bildung eines Polyäthers<sup>4)</sup> (IX) ab, bei etwa 230—240° entsteht ein Destillat, aus dem sich neben *p*-Kresoldialdehyd (X) auch sein *p*-Toluolsulfonsäureester (XI) isolieren ließ. Letzterer kann bei unserem Versuch wohl nur durch thermische Spaltung des primär gebildeten, veresterten Polyäthers IX und nicht über das Chinonmethid entstanden sein.

<sup>7)</sup> B. 75, 106 [1942].

<sup>8)</sup> A. Zinke u. E. Ziegler, B. 74, 1729 [1941].

Daß auch freier *p*-Kresoldialdehyd (X) im Sublimat auftritt, kann entweder verursacht sein durch eine thermische Spaltung des zunächst entstandenen *p*-Toluolsulfonsäureesters dieses Aldehyds XI oder durch eine vorausgegangene teilweise Abspaltung der Estergruppen aus dem Polyäther IX. Für den ersten Vorgang spricht, daß die reine Verbindung XI nur z. Tl. unzersetzt sublimierbar ist, im Sublimat ist auch unveresterter Aldehyd X nachweisbar.

Bei der Bildung der Phenolaldehyde durch thermische Spaltung zerfallen die primär entstandenen Polyätherketten in kürzere Bruchstücke; das durchschnittliche Harzmolekulargewicht muß daher kleiner werden. Auf Anregung des einen von uns führten E. Schauenstein<sup>9)</sup> und S. Bontempo Bestimmungen mit Härtingsprodukten des *p*-Cyclohexyl-phenoldialkohols (I) aus. Das höchste Mol.-Gew. (1880) fanden sie bei dem bei 150° dargestellten Harz. Dieses gibt auch bei der Untersuchung nach der Bromwasserstoff-Methode hohe Bromwerte, besteht demnach sicherlich fast ausschließlich aus Polyäthern. Bei den über 150° bis etwa 190° gewonnenen Härtingsprodukten nimmt das durchschnittliche Mol.-Gew. rasch ab, in Übereinstimmung mit der Annahme, daß bei diesen Temperaturen thermische Spaltung eintritt, die zum Bruch der Ätherketten unter Bildung der Phenolaldehyde und methylierten Phenole führt. Daß in den bei Härtingstemperaturen von 150° bis 180° hergestellten Harzen Kettenmoleküle vorliegen, ergeben die viscosimetrischen Messungen von E. Schauenstein<sup>9)</sup> und S. Bontempo. Für die Produkte dieser Reihe wurde für  $K_{in}$  der Staudingerschen Formel ein konstanter Wert gefunden.

Mit der Ausbildung der Ätherketten und ihrem teilweisen Zerfall durch thermische Spaltung kann aber der Härtingsprozeß noch nicht abgeschlossen sein. Im Sekundärstadium der Härting finden offenbar Reaktionen statt, die eine tiefgreifende Änderung des Bauprinzips, vor allem ein Verschwinden der Ätherbrücken zur Folge haben.

Nach den Ergebnissen der Modellversuche mit Phenolmonoalkoholen<sup>10)</sup> kommen folgende Reaktionen in Frage: Der unter Formaldehyd-Abspaltung erfolgende Übergang von Ätherbrücken in  $\text{CH}_2$ -Brücken und das Auftreten von Chinonmethiden mit ihren Folgereaktionen, wie Polymerisationen und Entstehung von Äthylen- und Äthanbrücken.

Die Annahme, daß diese Reaktionen auch bei der Härting von Phenolpolyalkoholen eintreten, ist ohne Zweifel durch die Modellversuche gut gestützt. Die Chinonmethidbildung mit ihren Folgereaktionen erklärt auch, warum verhältnismäßig geringe Mengen Formaldehyd frei werden und die Wasserabspaltung in manchen Fällen ein Mol. übersteigt. A. Zinke<sup>11)</sup> und F. Hanus deuteten diese Erscheinung mit der Annahme, daß der beim Übergang der Äther- in Methylen-Brücken freiwerdende Formaldehyd neuerdings in Reaktion tritt.

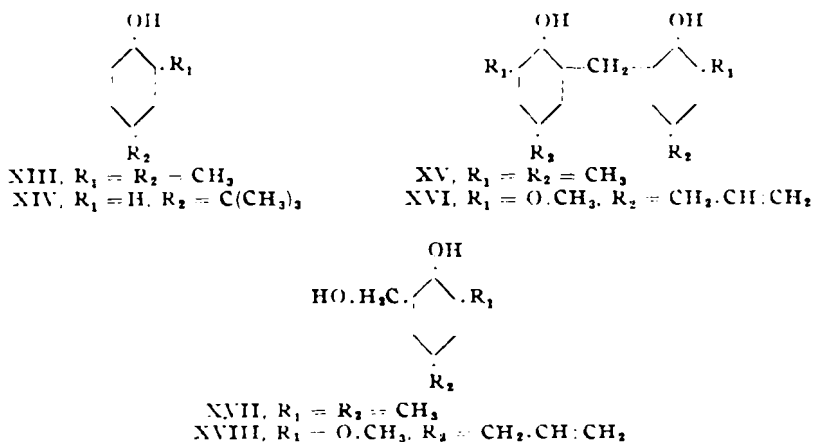
Daß die Möglichkeit einer solchen mit vorhandenen reaktionsfähigen Phenolkern-Wasserstoffatomen gegeben ist, zeigt folgender Versuch: Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-phenol mit „Trioxymethylen“ auf 160° bildet sich in guter Ausbeute das 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (XV).

<sup>9)</sup> B. 76, 75 [1943].

<sup>10)</sup> H. v. Euler u. Mitarbb., s. Fußn. 6, daselbst frühere Literatur; K. Hultsch, s. Fußn. 7, daselbst frühere Literatur; A. Zinke u. E. Ziegler, s. Fußn. 8, daselbst frühere Literatur.

<sup>11)</sup> B. 74, 205 [1941].

Ein gleiches Ergebnis, das allerdings im Zusammenhang mit der erörterten Frage weniger interessant ist, erhält man bei der Umsetzung des 2,6-Dimethylphenols mit Hexamethylentetramin. Auch bei diesem Versuch bildet sich in



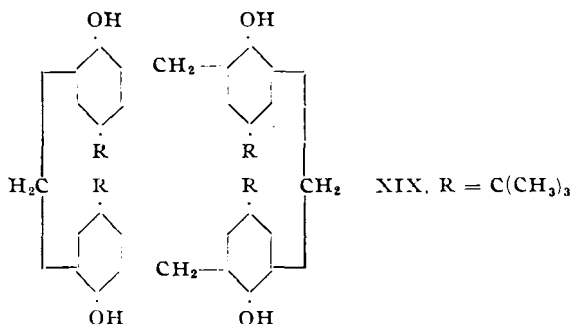
verhältnismäßig glatter Reaktion eine Diphenylmethanverbindung, das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan.

A. Zinke und E. Ziegler<sup>8)</sup> sprachen seinerzeit die Vermutung aus, daß beim Härtingsprozeß von Phenolalkoholen durch die Anwesenheit von Alkalihydroxyden die Ausbildung von Methylenbrücken begünstigt wird. Zu dieser Auffassung gelangten sie durch die Tatsache, daß nicht nur Phenolalkohole, wie z. B. der *m*-Xylenolalkohol (XVII) und sein Äther, durch Kochen mit verd. wäßr. Natronlauge Diphenylmethanverbindungen geben, sondern auch Phenolate der Phenolalkohole XVII und XVIII beim längeren Aufbewahren oder rasch beim Erhitzen in die Verbindungen XV und XVI übergehen.

Folgendes Beispiel erweitert die experimentellen Grundlagen der Annahme, daß der Härtingsprozeß von Phenolalkoholen durch Alkalien in die Richtung der Ausbildung von  $\text{CH}_2$ -Brücken gelenkt wird. Nach der schon in einer früheren Mitteilung<sup>9)</sup> gebrachten Beobachtung der Beckacite-Kunstharzfabrik Hamburg-Wien erhält man bei der Härtung technischer Resole in trocknenden Ölen oder inerten Lösungsmitteln (wie Paraffinöl) nur dann klare Endprodukte, wenn man peinlichst von Alkalien befreite Resole verwendet. Erhitzt man z. B. ein nicht alkalifrei gewaschenes Resol aus reinem *p*-*tert*-Butylphenol (XIV) in Leinöl, so erhält man eine trübe, wachsartige Masse, die reichlich krystalline Abscheidungen enthält.

Dieses krystallisierte Härtingsprodukt läßt sich leicht acetylieren, durch Bromwasserstoff wird es nicht gespalten, enthält demnach keine Ätherbrücken. Die Elementaranalysen der reinen Verbindung und die des Acetylderivats zeigen, daß sie aus *tert*-Butyl-oxybenzyl-Resten (XIX) aufgebaut ist. Die Mol.-Gew.-Bestimmung bereitet Schwierigkeiten, da die neue Verbindung und ihr Acetylderivat mit verschiedenen Lösungsmitteln zur Bildung von Mischkrystallen bzw. Molekülverbindungen neigt. Die bisher erhaltenen Ergebnisse sprechen dafür, daß eine aus vier *p*-*tert*-Butyl-oxybenzyl-Resten

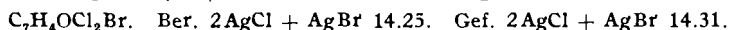
aufgebaute Verbindung cyclischer Natur entsprechend der Formel XIX vorliegt.



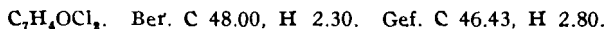
### Beschreibung der Versuche.

Bei den Versuchen der Tafel A wurde bei jeder Temp. eine eingewogene Menge des Ausgangsalkohols  $\frac{1}{2}$  Stde. gehärtet, bei denen der Tafel B eine 1-mal eingewogene Menge des Ausgangsalkohols bei gleichbleibender Temp. während der angegebenen Höchstzeiten erhitzt und in den angeführten Zeitabschnitten Proben entnommen. Die Verseifung der Harze mit HBr, Isolierung der Verseifungsprodukte und die Bestimmung ihres Bromgehalts erfolgte auf die in der VIII. Mitteilung<sup>1)</sup> angegebene Art. Zum Vergleich sind in die Tafel B aus der Tafel A auch die Bromwerte der Verseifungsprodukte aufgenommen, die von den durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Härten bei den angegebenen Temp. gewonnenen Harzen stammen.

1) Pseudobromid des 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohols: In eine Lösung von 2.4 g 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohol in 30 cc Benzol leitet man bei Zimmertemperatur 2 Stdn. HBr ein und läßt 24 Stdn. stehen. Man filtriert, dunstet im Vak. ein und krystallisiert den Rückstand aus Petroläther-Ligroin (1:1) um. Stäbchen, Schmp. 98—99°.



2) Polymeres 3.5-Dichlor-chinon-(2)-methid: Eine Lösung von 3 g Pseudobromid in Äther wird mit wäbr. Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt, das gelbstichige Rohprodukt mit Alkohol ausgekocht und der unlösliche, citronengelbe, kryst. Teil aus Benzol durch langsames Eindunsten umkrystallisiert. Gelbe, rhomboederförmige Platten, Schmp. 180—182° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.



Bei der Härtung gibt dieses Chinonmethid keinen Phenolaldehyd.

3) Härtung des *p*-Toluolsulfonsäureester des *p*-Kresoldialkohols (III): Man erhitzt je 0.5 g reinen Ester III im Schiffchen im Brennrohr unter Darüberleiten von CO<sub>2</sub> auf etwa 240°. Knapp nach der Heizquelle setzen sich ein unangenehm riechendes Öl und gelbweiße Krystallnadeln ab. Man löst in tiefsiedendem Ligroin, läßt freiwillig teilweise eindunsten und krystallisiert die kryst. Abscheidung aus verd. Alkohol um. Die erhaltenen Krystalle sind ein Gemisch von Oxyvitinaldehyd (X) und seinem Toluolsulfonsäureester (XI).

Zur Trennung schüttelt man das gepulverte Produkt kurze Zeit mit 3-proz. Natronlauge, filtriert die gelbe Lösung und wäscht den zunächst gelben Rückstand mit Wasser, bis dieses farblos durchläuft.

Der Filtrerrückstand wird durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gereinigt. Weiße, glitzernde Plättchen, in kalter wäßr. Natronlauge unlöslich, in siedender allmählich mit gelbgrüner Fluorescenz löslich. Schmp. 143° (Gelbfärbung und vorheriges Sintern. Mischschmp. mit reinem XI keine Erniedrigung).

$C_{18}H_{14}O_5S$ . Ber. C 60.36, H 4.43. Gef. C 60.45, H 4.64.

Beim Ansäuern des gelben, alkal. Filtrats fällt ein weißer, flockiger Niederschlag in Nadeln aus. Aus siedendem Wasser gelblichweiße Nadelchen, Schmp. 130—131°, Mischschmp. mit reinem X keine Erniedrigung.

4) 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (XV)<sup>12)</sup>: Ein Gemisch von 5 g *m*-Xylenol (XIII) und 2.4 g Trioxymethylen wird im Kölbchen 1 Stde. auf 160° erhitzt. Die nach dem Abkühlen erhaltene kryst. Masse rührt man mit Ligroin an und saugt ab, Rohausb. 1.7 g. Aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 146°.

$C_{17}H_{20}O_2$ . Ber. C 79.68, H 7.81. Gef. C 79.85, H 7.54.

Durch 1-stdg. Erhitzen des Gemisches in der Bombe auf 160° wird die Ausbeute nicht verbessert. Nimmt man bei diesem Versuch an Stelle des Trioxymethylens Hexamethylentetramin, so erhält man eine krystallisierbare N-haltige Additionsverbindung.

5) 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan<sup>12)</sup>: 5 g 2.6-Dimethylphenol und 1.8 g Hexamethylentetramin erhitzt man in der Bombe 1 Stde. auf 165°. Durchsichtige gelbbraune Masse, mit Chloroform angerührt und abgesaugt. Rohausb. 0.9 g. Aus verd. Methylalkohol Nadeln. Schmp. 175°.

$C_{17}H_{20}O_2$ . Ber. C 79.68, H 7.81. Gef. C 79.64, H 7.54.

6) Verbindung XIX: 100 g reines *p*-*tert*-Butylphenol, 100 ccm 3-*n*. Natronlauge, 97 g Formaldehyd 35-proz.; Mischung 45 Stdn. bei 50—55° stehenlassen. Ansäuern mit verd. Salzsäure, das ausgeschiedene Öl abtrennen, mit wenig Wasser durch Schütteln im Scheidetrichter waschen. Das Öl wird auf 110—120° erwärmt, wodurch ein springhartes Harz entsteht.

50 g Harz werden mit 200 g Leinöl unter Rühren erhitzt. Bei 100—120° erfolgt klare Lösung, bei 145—160° lebhaftes Schäumen, Auftreten einer Trübung, die beim weiteren Erhitzen auf 200—220° stark zunimmt. Die erkaltete Masse ist braun gefärbt und hat das Aussehen einer Wachspaste.

Man rührt mit Essigester an, saugt ab und wäscht gründlich aus. Der kryst. Rückstand wird zur Reinigung aus Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Weiße Plättchen oder Stäbchen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen tritt über 300° Dunkel-färbung ein, der Stoff zersetzt sich allmählich.

$(C_{11}H_{14}O)_4$ . Ber. C 81.43, H 8.70. Gef. C 81.58, 81.73, H 8.73, 8.74.

7) Acetat der Verbindung XIX: 3 g der Verbindung XIX werden mit 150 ccm Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit wird dunkelbraun, das Acetylderivat scheidet sich in Stäbchen ab. Zur Reinigung krystallisiert man aus Chloroform-Alkohol (1:1) um. Die Verbindung wird über 290° braun.

$(C_{13}H_{16}O_2)_4$ . Ber. C 76.43, H 7.90. Gef. C 76.13, 76.62, H 7.69, 7.84.

8) Härtung des trimeren 3.5-Dimethylchinon-(2)-methids: 2.5 g Chinonmethid wurden im CO<sub>2</sub>-Strom 1 Stde. auf 240—250° erhitzt. Öliges, sofort krystallisierendes Destillat. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther weiße Nadeln, Schmp. 71°, identisch mit Mesitol. Ausbeute etwa 0.14 g.

Destillationsrückstand im Vakuum bei 16 mm weiter erhitzt. Zunächst geht noch Mesitol über, dann ab 185° ein gelbliches, rasch erstarrendes Öl. Aus Benzol

<sup>12)</sup> K. Auwers, B. 40, 2524 (1907).



Nadeln vom Schmp. 168°, identisch mit 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenyl-äthan.

Weder ein Destillat, noch der Rückstand geben mit Lauge die für Phenolaldehyde charakteristische Gelbfärbung.

9) Härtung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläthers: 2,5 g Äther werden im CO<sub>2</sub>-Strom auf 160—165° erhitzt. Geringe Mengen öliges Destillat, das sich in wäßr. Natronlauge mit intensiver gelber Farbe löst.

Die Destillation wurde im Vakuum (20 mm) fortgesetzt. Bei 160—170° ging noch Öl über. Dieses wurde mit Hydroxylaminhydrochlorid und wäßr. Kalilauge erwärmt, das Oxim mit verd. Salzsäure gefällt. Schmp. 134°, identisch mit dem Oxim des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzaldehyds.

Aus dem Filtrat der Oximdarstellung läßt sich durch Ausschütteln mit Äther d.s. Mesitol gewinnen.

## 52. Alois Zinke, Oskar Herzog und Roman Skrabal: Über Abbauprodukte des 1,9-Benz-anthron-(2)-dicarbonsäure-(5,10)-anhydrides.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie und d. Institut für Pharmaceut. Chemie d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 23. Februar 1944.)

Die Aufspaltung des Perylens zu Abkömmlingen niedrigerer Ringsysteme ist nach verschiedenen Richtungen hin möglich. Wäßrige Chromsäure bzw. Schwefelsäure und Mangandioxyd bauen das Perylen über das Perylen-chinon-(3,10) zum 1,9-Benz-anthron-(2)-dicarbonsäure-(5,10)-anhydrid<sup>1)</sup> (I) und über das Perylen-chinon-(3,9) zur Anthra-chinon-dicarbonsäure-(1,5)<sup>2)</sup> ab. Durch Kochen mit konz. Salpetersäure läßt sich das Benzanthron-(2)-dicarbonsäureanhydrid (I) zur Phenanthren-tetracarbonsäure-(1,8,9,10)<sup>3)</sup> aufspalten, diese kann weiter durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure unter Druck in Mellithsäure<sup>4)</sup> übergeführt werden.

Von diesen Abbauprodukten verdient das 1,9-Benz-anthron-(2)-dicarbonsäure-(5,10)-anhydrid (I) als Abkömmling des noch unbekanntes 2,9-Anthrons-(2) besonderes Interesse. Wir hofften aus der Säure durch Decarboxylieren das 1,9-Benz-anthron-(2) darstellen zu können.

Unsere Versuche, die Benzanthron-dicarbonsäure vollständig zu decarboxylieren, schlugen aber fehl. Beim Erhitzen des Anhydrides I mit Natronkalk wird nur eine Carboxylgruppe abgespalten unter Bildung einer Monocarbonsäure. Diese Verbindung löst sich in wäßriger Natronlauge leicht mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Bei Abspaltung einer Carboxylgruppe können zwei verschiedene Monocarbonsäuren entstehen. Auf Grund der im folgenden beschriebenen Versuche kommen wir zur Auffassung, daß unsere Säure die 1,9-Benz-anthron-(2)-carbonsäure-(5) (II) ist, daß demnach die Carboxylgruppe in 10-Stellung abgespalten worden ist. Der Benzanthron-Komplex kann keine Veränderung erlitten haben, denn die Monocarbonsäure gibt bei der Zinkstaubdestillation Benzanthron, das durch Überführung in 1,9-Benz-anthron-(10) identifiziert wurde. Die Monocarbonsäure reagiert mit Brom unter Bildung eines Monobrom-Derivates. Das Benzanthron-dicarbonsäureanhydrid (I) addiert hingegen Brom unter Bildung

<sup>1)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **56**, 143 [1930].

<sup>2)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **55**, 52 [1930].

<sup>3)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **57**, 405 [1931].

<sup>4)</sup> A. Zinke u. Mitarbb., Monatsh. Chem. **61**, 1 [1932].