

HERMANN KÄMMERER und HANS LENZ

## Umsetzungen von höhermolekularen, konstitutions- und molekulareinheitlichen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten mit 2.4-Dinitro-fluorbenzol und Benzoldiazoniumchlorid<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 22. Juli 1960)

Höhermolekulare, konstitutions- und molekulareinheitliche Phenol-Formaldehyd-Kondensate (Mehrkernverbindungen im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 760) mit mehreren Hydroxygruppen können mit 2.4-Dinitro-fluorbenzol mit guten Ausbeuten zu Dinitrophenyläthern umgesetzt werden. Mehrkernverbindungen, in denen *p*-Stellungen zu phenolischen Hydroxylen nicht substituiert sind, kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid, ohne daß Spaltungen von Methylenbrücken beobachtet wurden.

Gewöhnlich hergestellte Phenol-Formaldehyd-Kondensate sind in ihrem Aufbau ungleichförmig und besitzen je nach den Reaktionsbedingungen von Molekel zu Molekel verschiedene Gruppierungen und verschiedene Molekulargewichte. Wir haben niedrigmolekulare Novolake aufgebaut, die konstitutions- und molekulareinheitlich sind<sup>2)</sup>; die Phenolkerne sind hier über Methylenbrücken miteinander verbunden. Bei diesen Oligomeren mit Molekulargewichten von 200 bis 760 sollte untersucht werden, ob sie vollständig mit 2.4-Dinitro-fluorbenzol und auch mit Benzoldiazoniumchlorid ohne Aufspaltung der Methylenbrücken umzusetzen waren.

### 1. UMSETZUNGEN MIT 2.4-DINITRO-FLUORBENZOL

H. ZAHN und A. WÜRZ<sup>3)</sup> haben in neuerer Zeit einfache Phenole als Dinitrophenyläther charakterisiert. Bei unseren Mehrkernverbindungen, die bis zu fünf phenolische Hydroxygruppen je Molekül enthalten, sollte neben der vollständigen Umsetzung der Hydroxyle geprüft werden, ob die Kristallinität der Ätherderivate größer ist als die der Ausgangsverbindungen. Innerhalb einer homologen Reihe derartiger Mehrkernverbindungen nimmt nämlich die Kristallinität unerwartet rasch ab, wie Röntgenogramme zeigen. Ferner hatten wir gehofft, oft ölig anfallende Gemische über die Dinitrophenyläther leichter trennen zu können. Das gelang uns nicht, was vermutlich auf die in den Gemischen vorhandenen Hydroxymethylphenole zurückzuführen ist, die selbst in reiner Form mit 2.4-Dinitro-fluorbenzol keine krist. Produkte ergaben. Hiermit wird ein von ZAHN und WÜRZ am Saligenin erhaltener Befund bestätigt. Die Umsetzung der reinen Mehrkernverbindungen dagegen gab kristalline Produkte, die recht leicht zu reinigen waren (Tab. 1).

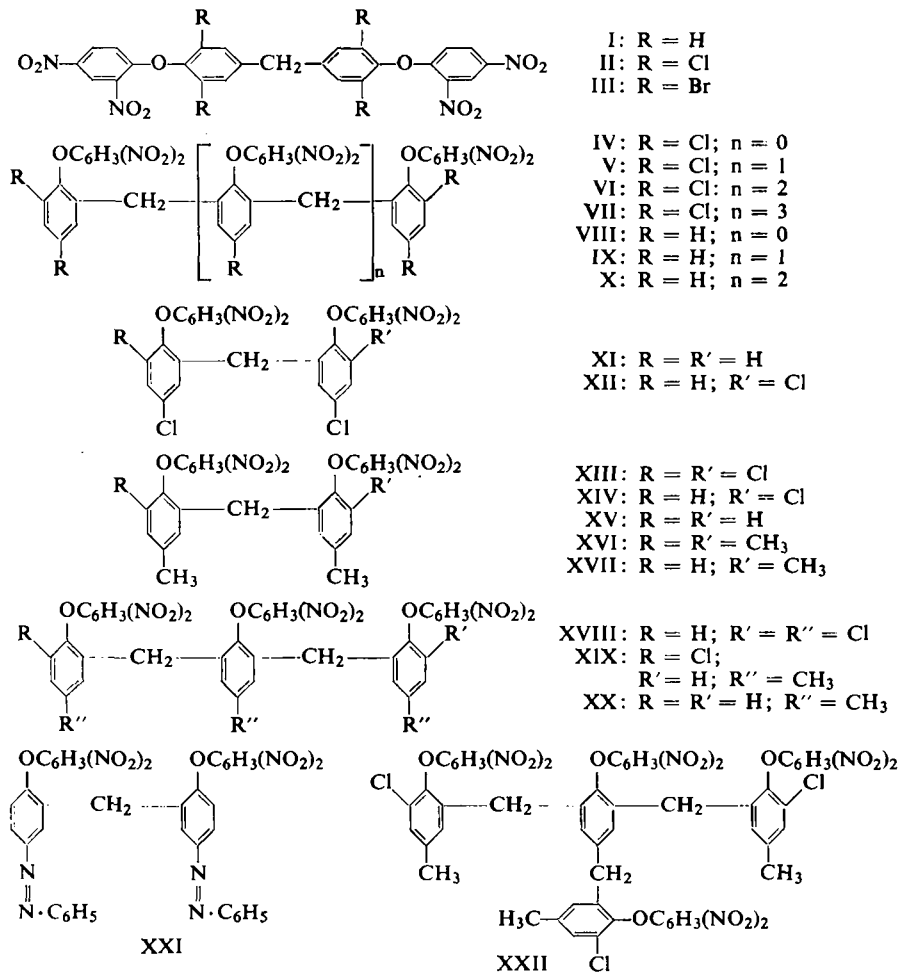
<sup>1)</sup> Über molekulareinheitliche Phenol-Formaldehyd-Kondensate mit einheitlicher Konstitution, VI; V. Mittel.: Makromolekulare Chem. 36, 40 [1959].

<sup>2)</sup> H. KÄMMERER und H. LENZ, Makromolekulare Chem. 27, 162 [1958].

<sup>3)</sup> Z. analyt. Chem. 134, 183 [1951].

Die Umsetzung erfolgt in Dimethylformamid unter Zusatz von wäßr. Natriumhydrogencarbonat bei Raumtemperatur. Nur bei den Mehrkernverbindungen mit höherem Molekulargewicht verwendeten wir Dioxan bei Temperaturen bis zu 40°, um ein vorzeitiges Ausfallen von nicht vollständig umgesetzten Produkten möglichst zu

Tab. 1. Aus Mehrkernverbindungen (Novolaken) mit 2,4-Dinitro-fluorbenzol erhaltene Phenyläther



verhindern. Die Reinausbeuten liegen um 80% d. Th. Die gut krist. Dinitrophenyläther sind unlöslich in Wasser, niederen Alkoholen und Diäthyläther; ihre Schmelzpunkte liegen fast immer weit über denen der Ausgangsverbindungen. Bei der CH-Analyse neigen die halogenfreien Äther zur Verpuffung, nicht aber bei der N-Bestimmung nach Dumas. „Verzweigte“ Mehrkernverbindungen, die Phenolkern enthalten, die mit drei weiteren Phenolkernen über Methylenbrücken verbunden

sind, geben meist ölige Gemische, deren Trennung nicht gelang. Eine Ausnahme ist Substanz XXII.

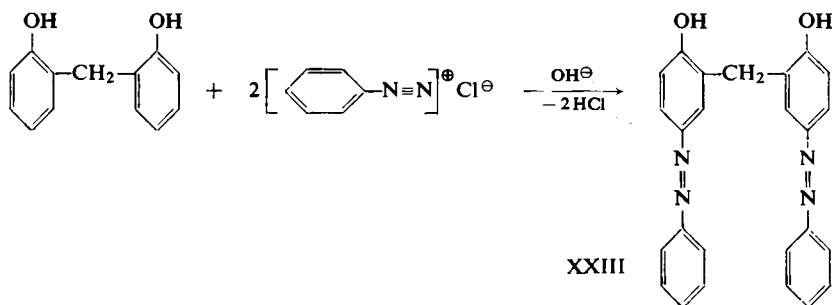
Die vollständige Umsetzung der phenolischen Hydroxygruppen kann analytisch nachgeprüft werden; sogar der Penta-Äther VII ist laut Elementaranalyse rein. Wären von fünf phenolischen Hydroxygruppen nur vier veräthert, so wäre der Chlorgehalt 17.43% und der Stickstoffgehalt 7.87% (siehe Tab. 2).

Mit Ausnahme von X ist die Kristallisationsgüte der Dinitrophenyläther IV bis X schlechter als die der Ausgangsverbindungen, wie die Röntgen-Zählrohr-Diffraktogramme\*) ausweisen.

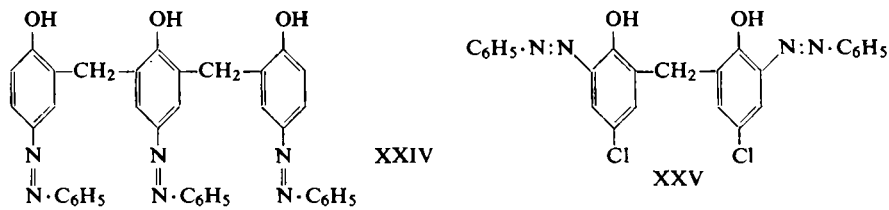
## 2. UMSETZUNGEN MIT BENZOLDIAZONIUMCHLORID

E. ZIEGLER und G. ZIGEUNER<sup>4)</sup> fanden, daß Mehrkernverbindungen bei der Behandlung mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid an der Methylenbrücke gespalten werden können. 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethane erleiden diese Spaltung viel leichter als 2,2'-Dihydroxy-diphenylmethane. ZIEGLER und ZIGEUNER untersuchten Mehrkernverbindungen, deren *p*-Stellungen in bezug auf die phenolischen Hydroxygruppen substituiert waren. Bei nicht substituierten *o*-Stellungen erfolgte Kupplung, andernfalls Spaltungen an Methylenbrücken.

Wir setzten Mehrkernverbindungen, die keine substituierten *p*-Stellungen besitzen, mit dem weniger reaktiven Benzoldiazoniumchlorid um. Wie die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, hat sich keine Spaltung an den Methylenbrücken abgespielt. Der Reaktionsverlauf läßt sich folgendermaßen formulieren:



Die roten Substanzen XXIII und XXIV wurden mit rund 60-proz. Ausbeute erhalten. Die XXV zugrunde liegende Mehrkernverbindung, deren *p*-Stellungen mit Chlor substituiert sind, kuppelt nur zögernd und gibt eine sehr geringe Ausbeute an Kupplungsprodukt.



\*) Wir danken Herrn Dr. v. STEINWEHR, Institut f. Mineralogie und Petrographie der Universität Mainz, für die Aufnahme der Diffraktogramme.

<sup>4)</sup> Mh. Chem. 79, 42, 89, 358, 363 [1948]; Mh. Chem. 80, 295 [1949].

Tab. 2. Elementaranalysen der aus Mehrkernverbindungen (Novolaken) erhaltenen Dinitrophenyläther

Substanz	Summenformel	Mol.-Gew.	% C ber. gef.	% H ber. gef.	% Cl ber. gef.	% N ber. gef.	Schmp. (unkorr.) °C
I	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	532	56.40	3.03		10.52	147–148
II	C <sub>25</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	670	56.32	3.22		10.47	242–243
III*)	C <sub>25</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	848	44.80	1.81	21.16	8.36	257–258
IV	C <sub>25</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	670	44.76	1.92	21.24	8.43	228–229
V	C <sub>38</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	977			21.16	8.36	252–253
VI	C <sub>51</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	1284			20.82	8.42	293–296
VII	C <sub>64</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>7</sub> N <sub>10</sub> O <sub>25</sub>	1590			18.15	8.60	199–202
VIII	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	532	56.40	3.03		10.52	139–141
IX	C <sub>38</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	805	56.48	3.12		10.61	193–194
X	C <sub>51</sub> H <sub>32</sub> N <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	1077	56.72	3.00		10.45	251–253
XI	C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	601	57.11	3.36		10.50	236–237
XII	C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	636	56.88	3.00		10.41	194–195
XIII	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	629	57.18	3.30		10.19	222–223
XIV	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	595			11.79	9.32	182–183
XV	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	561			11.72	9.00	185
XVI	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	589			16.73	8.81	208–210
XVII	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	575			16.78	8.73	168–169
XVIII	C <sub>38</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	943			11.27	8.90	208–209
XIX	C <sub>41</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	881			11.25	8.73	136–139
XX	C <sub>41</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	847			5.96	9.42	170–171
XXI	C <sub>37</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>10</sub>	741			5.99	9.39	227–228
XXII	C <sub>54</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	1222				9.75	138–143
						9.60	
						8.70	
						8.50	
						8.89	

\*) Br: ber. 37.69; gef. 37.05

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (H. L.), dem FONDS DER CHEMIE sowie der Firma CHEMISCHE WERKE ALBERT, WIESBADEN-BIEBRICH, für mannigfache Förderung und Unterstützung unserer Versuche.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) *Beispiel für die Umsetzungen mit 2,4-Dinitro-fluorbenzol; Darstellung von IV:*

1.02 g (3 mMol) 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetrachlor-diphenylmethan und 1.17 g (9 mMol) 2,4-Dinitro-fluorbenzol werden in 50 ccm Dimethylformamid gelöst und mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Dann gibt man eine Lösung von 0.78 g (9 mMol) NaHCO<sub>3</sub> in 10 ccm Wasser zu. Nach etwa 3 Stdn. fügt man 30 ccm Äthanol hinzu und fällt unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 80 ccm Wasser. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand mit Äthanol gewaschen, aus Benzol umkristallisiert und bei 100°/0.001 Torr getrocknet: Etwa 85% d. Th. farbl. Kristalle vom Schmp. 228—229°.

b) *Beispiel für die Kupplungsreaktionen; Darstellung von XXIII:*

Eine gekühlte Benzoldiazoniumchlorid-Lösung wird bereitet aus 0.93 g (0.01 Mole) Anilin, 2 ccm konz. Salzsäure, 5 ccm Wasser, 5 ccm Äthanol sowie 1.2 g (0.01 Mole) Amylnitrit in 5 ccm Äthanol. Eine zweite, gekühlte Lösung wird hergestellt aus 70 ccm Wasser, 20 ccm Äthanol, 1.0 g (0.025 Mole) NaOH, 1.1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 1.0 g (0.005 Mole) 2,2'-Dihydroxy-diphenylmethan. Die Kupplung wird langsam durchgeführt. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich ein dunkelrotes Öl ab, welches beim Trocknen erstarrt. Es wird mehrmals aus Toluol umkristallisiert und bei 100°/0.01 Torr getrocknet: Etwa 60% d. Th. orangefarbener Nadeln mit Schmp. 160—161°.

Tab. 3. Elementaranalysen und Molekulargewichte der mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltenen Produkte

Substanz	Summenformel	Mol.-Gew.		Schmp. (unkorr.) °C
		ber. gef.	% N ber. gef.	
XXIII	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	408	13.72	160—161
		404	13.69	
XXIV	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	619	13.58	215—216
		607	13.65	
XXV *)	C <sub>25</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	477	11.74	216—217
		—	11.56	

\*) Cl: ber. 14.86; gef. 14.72