

Mitteilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität
Graz

Über die Kondensation des Dipentendihydrochlorids mit Phenol

Von Alois Zinke und Herbert Hönel

Mitbearbeitet von O. Benndorf, R. Dreweny und E. Ziegler

(Eingegangen am 27. Mai 1940)

Im Laufe von Arbeiten über Terpen-phenol-harze versuchten wir auch krystallisierte Kondensationsprodukte des Dipentens mit Phenol darzustellen. Versuche in dieser Richtung liegen schon von W. Schrauth¹⁾ und K. Quasebarth vor. Diese Forscher kondensierten Limonen mit Phenol nach dem Verfahren von Koenigs²⁾ mit Chlorwasserstoff, sie erhielten aber nur harzartige Reaktionsprodukte, die sich nicht in analysenreine Form bringen ließen. Wir schlugen deshalb einen anderen Weg ein, und versuchten mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion zum Ziele zu gelangen. Da nach diesem Verfahren besonders leicht tertiäre Chloride mit Phenol reagieren, schien die Ausführung analoger Versuche mit Dipentendihydrochlorid aussichtsvoll.

Die Kondensation von Dipentendihydrochlorid mit Phenol gelingt ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels mit geringen Mengen Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel. Das durch Wasserdampfdestillation gereinigte Kondensationsprodukt ist eine harzartige, hell bräunlich-gelbe Masse, aus der sich durch Anrühren mit verschiedenen Lösungsmitteln — besonders gut mit Methylenchlorid und Benzol

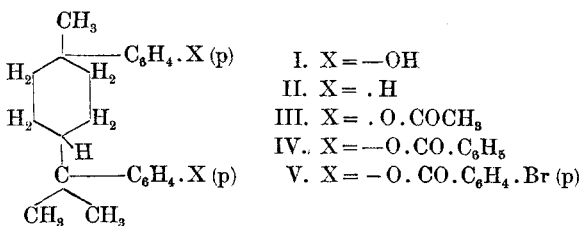
¹⁾ Schrauth u. Quasebarth, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 854 (1924).

²⁾ Koenigs, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 3144 (1894); 24, 179, 3889 (1891).

— leicht Krystalle des reinen Kondensationsproduktes gewinnen lassen.

Zur Reinigung kristallisiert man aus schwach verd. Alkohol um. Man erhält die neue Verbindung in weißen Nadeln mit dem Schmp. 166°. Die Krystalle enthalten 1 Mol Krystallwasser.

Die Analysenwerte stimmen auf das erwartete Kondensationsprodukt, sie entsprechen einem Dioxy-diphenyl-methan. Unter Berücksichtigung der Struktur der Ausgangsmaterialien kann die Konstitution der neuen Verbindung nicht zweifelhaft sein. Da bei der Friedel-Craftsschen Reaktion das Phenol vorwiegend in p-Stellung reagiert, kann wohl auch in vorliegendem Falle angenommen werden, daß die neue Verbindung ein p,p'-Dioxy-diphenyl-methan (I) ist.



Auch die Analysenergebnisse der nachstehend beschriebenen Derivate, die wir zur Charakterisierung darstellten, bestätigen, daß eine Verbindung der Zusammensetzung I vorliegt. Der Acetylesther bildet weiße Krystallplättchen vom Schmp. 122°, der Benzoylesther weiße Krystalle vom Schmp. 169,7° und der Brombenzoylesther weiße Nadeln, die bei 209° schmelzen.

Mit dem Benzoylesther wurden auch Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die aber zu hohe Werte ergaben, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Verbindung zur Bildung assoziierter Moleküle neigt. Das Diphenolmethan zeigt keine Neigung zur Verharzung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt keine Veränderung ein, eine auf 240° erhitzte Probe ergab bei der Aufarbeitung unverändertes Ausgangsmaterial.

Die Chlorierung und Bromierung des Dioxy-diphenylmethans lieferte keine krystallisierten Produkte, auch die Dehydrierung zum aromatischen Grundkörper gelang nicht. Die Oxydation mit verd. Salpetersäure im Rohr bei 150° ergab

Pikrinsäure. Versuche, aus dem Dioxydiphenylmenthan kristallisierte Kondensationsprodukte mit Formaldehyd zu erhalten, schlugen fehl. Sowohl bei Kondensation in alkalischer Lösung, wie auch in Gegenwart von Säuren wurden nur schmelzbare, harzartige Produkte erzielt, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Andere Phenole wie Resorcin, Guajakol kondensieren ebenfalls mit Dipentendihydrochlorid. Die erhaltenen Produkte waren harzartige Massen, die nicht krystallisierbar waren.

Ein krystallisiertes Produkt konnte aber mit Benzol unter Anwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel erzielt werden. Neben einer harzartigen Masse erhält man eine Substanz in weißen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei $242,5^{\circ}$ schmelzen und bei der Analyse Werte liefern, die auf die Zusammensetzung des erwarteten Diphenylmenthans (II) stimmen.

Analoge Versuche, Bornylchlorid mit Phenol zu kondensieren, führten zu keinen krystallisierbaren Verbindungen.

Über Versuche, mit Chlor-cyclohexyl-cyclohexanon¹⁾ und anderen tertiären alicyclischen Chloriden wird in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Kondensation des Dipentendihydrochlorids mit Phenol

Das zur Reaktion verwendete Dipentendihydrochlorid wurde auf folgendem Wege gewonnen: Unter Wasserkühlung leitet man in 500 g Dipenten (von der Firma Schering) trocknes Salzsäuregas ein, bis eine Aufnahme von etwa 50 g Chlorwasserstoff pro 100 g Dipenten erreicht ist. Das dunkle Reaktionsprodukt wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 15 mm Druck destilliert zwischen 75° und 115° zunächst eine Mischung von Dipenten und Monohydrochlorid ab, ab 115° beginnt das Destillat in der Vorlage zu erstarren. Die zwischen 115° und 128° siedende Fraktion wurde aus Alkohol durch Zusatz von geringen Mengen Wasser umkrystallisiert. Weiße Plättchen, Schmp. 50° . Die Reinheit des Präparates wurde auch durch die Analyse bestätigt.

a) Kondensation mit Aluminiumchlorid als Katalysator. In 25 g geschmolzenes Phenol trägt man bei 40° 27 g Dipentendihydrochlorid ein und fügt unter Umschwenken 0,25 g

¹⁾ O. Wallach, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 70 (1907).

fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid zu. Die Reaktion vollzieht sich unter starker Abspaltung von Chlorwasserstoff. Man steigert die Temperatur allmählich auf 65° und erwärmt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffabspaltung.

Das Rohprodukt unterwirft man einer Wasserdampfdestillation, durch die unverändertes Phenol und etwas Dipenten entfernt wird. Die Menge des nicht in Reaktion getretenen Phenols beträgt 7,6 g. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation ist ein helles, hartes Harz. Zur Isolierung des Dioxydiphenylmenthans teigt man das Kondensat mit Methylenechlorid an und läßt die Mischung über Nacht lose zugedeckt stehen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich eine reichliche Menge weißer Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser gereinigt werden.

Die neue Verbindung (I) krystallisiert in weißen Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, bei längerem Liegen an der Luft tritt Verwitterung ein. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Dioxydiphenylmenthan in der Kälte unlöslich, bei gelindem Erwärmen erhält man eine schwach citronengelbe Lösung. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die neue Verbindung leicht löslich, unlöslich aber in tief-siedendem Petroläther. Zur Analyse wurde mehrmals aus verdünntem, siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 166° .

0,3406 g Subst. gaben beim Trocknen bei 110° 0,0187 g Wasser ab.

$C_{22}H_{28}O_2 \cdot H_2O$ Ber. 5,26 Gef. 5,48 H_2O

4,068 mg getr. Subst.: 12,12 mg CO_2 , 3,21 mg H_2O .

$C_{22}H_{28}O_2$ Ber. C 81,43 H 8,70 Gef. C 81,26 H 8,83

b) Auch die Versuche unter Anwendung von Zinkchlorid führten zum gleichen Ergebnis. Auf den unter a) angeführten Reaktionsansatz verwendeten wir 0,1 g wasserfreies Zinkchlorid als Kondensationsmittel. Zur Isolierung des Dioxydiphenylmenthans eignet sich hier aber das Benzol besser als das Methylenechlorid. Durch Anteigen mit etwa der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Benzol erhält man aus dem harzartigen Rohprodukt weiße Krystalle, die durch Umkrystallisation aus verdünntem, siedendem Alkohol gereinigt werden können. Die Identität mit der oben beschriebenen Verbindung (I) wurde durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt erwiesen.

1,8-Diacetyl-dioxy-diphenylmenthan (III)

Das Acetylderivat wurde auf dem üblichen Wege durch Kochen von 1 g Substanz mit 10 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0,5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat dargestellt. Nach 4-stündigem Erhitzen schüttelt man mit verd. Sodalösung und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus verd. Alkohol um.

Rhombische Plättchen, Schmp. 122°.

4,06 mg Subst.: 11,42 mg CO₂, 2,89 mg H₂O.

C₂₆H₃₂O₄ Ber. C 76,47 H 7,90 Gef. C 76,71 H 7,95

1,8-Dibenzoyl-dioxy-diphenylmenthan (IV).

Man fügt zu einer mit 20 g Pyridin versetzten Lösung von 1 g Dioxy-diphenylmenthan in 80 g Chloroform tropfenweise unter Kühlung und Schütteln Benzoylchlorid zu. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man 1 Stunde am siedendem Wasserbade. Das Reaktionsgemisch wird dann zunächst mit Wasser, dann mit verd. Schwefelsäure, Wasser und verd. Lauge ausgeschüttelt. Der nach Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Körper wird mit Alkohol gewaschen und dann aus verd. Aceton umkrystallisiert.

Weiß, zu Drusen verwachsene Kryställchen. Schmp. 169,7°.

4,081, 4,140 mg Subst.: 12,20, 12,38 mg CO₂, 2,57, 2,59 mg H₂O.

C₃₀H₃₆O₄ Ber. C 81,20 H 6,76
 Gef. „ 81,53, 81,55 „ 7,04, 7,00

1,8-Di-p-brombenzoyl-dioxy-diphenylmenthan (V)

Zu einer Lösung von 1 g Dioxydiphenylmenthan und 20 g Pyridin fügt man anteilweise eine Mischung von p-Brombenzoylchlorid und Chloroform zu. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade und läßt über Nacht stehen. Es scheiden sich zunächst Krystalle von p-Brombenzoesäure aus, die man durch Filtrieren von der Mutterlauge trennt. Beim längeren Stehen der Mutterlauge fällt das Brombenzoylderivat in feinen Kryställchen aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus siedendem, mit Alkohol versetztem Benzol um.

Der Brombenzoesäureester kristallisiert in derben, prismatischen Nadeln. Schmp. 208,8°.

4,070, 3,70 mg Subst.: 9,35, 8,51 mg CO₂, 1,77, 1,63 mg H₂O. —
4,044 mg Subst.: 2,23 mg AgBr.

C ₃₆ H ₃₄ O ₄ Br ₂	Ber. C 62,61	H 4,92	Br 23,20
	Gef. „ 62,65, 62,72	„ 4,86, 4,91	„ 23,46

Oxydationsversuch. 1 g Dioxydiphenylmenthan (I) wurde mit 20 g verd. Salpetersäure (d = 1,1) 8 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde eingeeengt, die abgeschiedenen gelben, plättrigen Krystalle abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man reine Pikrinsäure.

Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit reiner Pikrinsäure liegen bei 122°.

1,8-Diphenylmenthan (II)

Man versetzt eine Lösung von 10 g Dipentendihydrochlorid und 10 g Benzol unter Eiskühlung mit 0,5 g Aluminiumchlorid. Nach Aufhören der lebhaften Chlorwasserstoffentwicklung beendet man die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf 50°. Man gießt von einer harzigen Abscheidung ab und läßt die Reaktionsflüssigkeit unter Eiskühlung stehen. Nach 12-stündigem Stehen scheiden sich weiße Nadeln ab, die man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol reinigt. Der neue Kohlenwasserstoff ist in kaltem und warmem Alkohol, in Chloroform und Aceton wenig löslich, löslich aber in siedendem Benzol; in kalter Schwefelsäure ist er ebenfalls unlöslich. Die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigte Substanz schmilzt bei 242,5°.

3,930, 3,496 mg Subst.: 12,76, 11,40 mg CO₂, 3,97, 3,46 mg H₂O.

C ₂₂ H ₂₃	Ber. C 88,89	H 11,11	Gef. C 88,55, 88,92	11,31, 11,08
---------------------------------	--------------	---------	---------------------	--------------