

Mitteilung aus der Forschungsabteilung der Chemischen Werke Albert,
Wiesbaden-Biebrich

Studien auf dem Gebiete der Phenol- formaldehydharze

III. Mitteilung:

Ein weiterer Beitrag über Chinonmethide als Zwischenprodukte beim Härtungsvorgang

Von Kurt Hultsch

(Eingegangen am 25. Juni 1941)

In der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ war festgestellt worden, daß beim Härtungsvorgang von Phenol-Formaldehyd-Harzen Chinonmethide eine wesentliche Rolle spielen. Dies konnte am Beispiel des o-Oxymesitylalkohols (I) an Hand von bereits bekannten Verbindungen eindeutig gezeigt werden.

Inzwischen wird in der neuesten Arbeit von H. v. Euler und Mitarbeitern²⁾ gleichfalls die Verharzung dieses Phenolalkohols beim Erhitzen beschrieben. Auch diese Autoren haben hierbei das in meiner II. Mitteilung¹⁾ aufgeführte, von Fries und Kann³⁾ auf einem anderen Wege schon früher dargestellte trimere o-Chinonmethid (VIII) erhalten. Nach ihrer Meinung kommt auch die Bildung von „Stabilisierungsprodukten“ dieser Art als eine am Härtungsvorgang beteiligte Reaktion in Betracht. Für die hauptsächliche Hitzereaktion der o-Oxybenzylalkohole halten sie indessen die Entstehung von o-Dioxydibenzyläthern (VI) neben dem untergeordneten Auftreten von Dioxy-

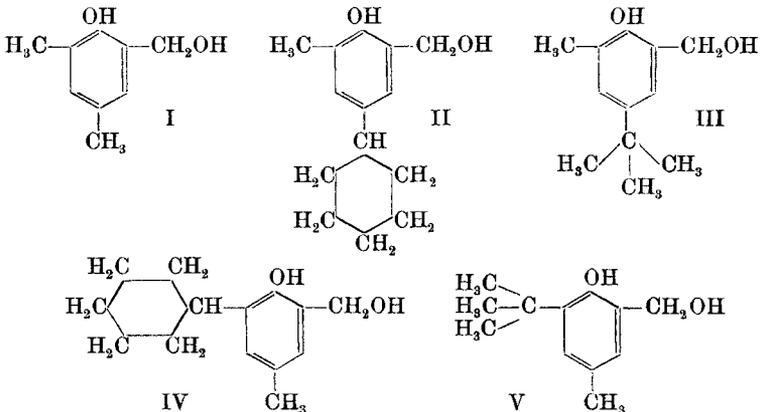
¹⁾ K. Hultsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 898 (1941).

²⁾ H. v. Euler, E. Adler u. J. O. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 14, Nr. 14 (1941). Herrn Prof. v. Euler bin ich zu Dank verpflichtet, daß er mir diese und kurz vorher erschienene Arbeiten, die hier schwer zugänglich und zudem noch nicht referiert sind, übersandt hat.

³⁾ K. Fries u. K. Kann, Liebigs Ann. Chem. 353, 351 (1907).

diphenylmethanen (VII). Darüber hinaus jedoch wurde in meiner vorhergehenden Mitteilung¹⁾ die Auffassung vertreten, daß die Hauptrolle bei der Härtung von Resolen den Chinonmethiden (VIII) zuzuschreiben ist, die sich ebenso wie die Dioxydiphenylmethankörper (VII) erst aus primär entstandenen Dioxydibenzyläthern (VI) bilden und die bei noch stärkerem Erhitzen weitere interessante Umwandlungen erfahren*).

Diese Auffassung läßt sich natürlich nur dann vertreten, wenn auch an anderen Beispielen die Gültigkeit des in der vorangehenden Mitteilung für die Härtung des Phenolalkohols I aufgestellten Reaktionsschemas bewiesen ist. Aus diesen Gründen wurden weitere vier Phenolalkohole auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht. Hierzu wurden aus den in der I. Mitteilung⁴⁾ bereits dargelegten Gründen vorläufig wiederum Dialkylphenol-monoalkohole herangezogen. An folgenden Phenolalkoholen II—V wurden wie an I die Reaktionen, die beim stufenweisen Erhitzen eintreten, dadurch verfolgt, daß einheitliche, zum Teil sogar kristallisierte Zwischen- oder Endprodukte isoliert und analysiert wurden:

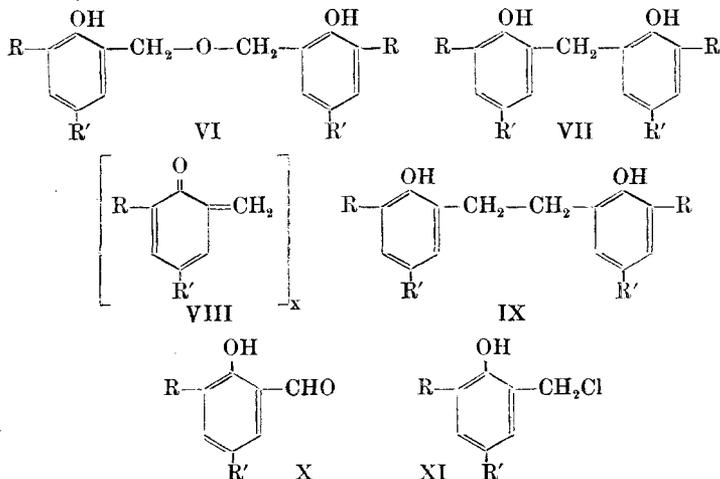


*) Anm. bei der Korrektur: Auf Grund von Härtungsversuchen mit p-Oxymesitylalkohol sind nunmehr auch E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall zu dem Ergebnis gekommen, daß bei der Resitbildung Chinonmethide beteiligt sind. Herr Prof. v. Euler hatte die Liebenswürdigkeit, mir diese neueste Arbeit, welche im Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 15, Nr. 7 (1941) veröffentlicht wird, noch vor ihrem Erscheinen zugänglich zu machen.

⁴⁾ K. Hultsch, J. prakt. Chem. [2] 158, 275 (1941).

2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol (II)⁵⁾ und 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III) sind bereits in der I. Mitteilung⁶⁾ beschrieben worden. 2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzylalkohol (IV) und 2-Oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzylalkohol (V) wurden auf dieselbe Weise, nur vom p-Kresol ausgehend, neu dargestellt.

Mit Ausnahme von V, bei welchem, wie später gezeigt wird, die einzelnen Reaktionsstufen nur unvollkommen festgelegt werden konnten, wurden auch aus diesen Alkoholen die gleichen Derivate erhalten wie aus I; d. h., es entstanden nach- oder nebeneinander Dioxydibenzyläther (VI), Dioxydiphenylmethane (VII), polymere Chinonmethide (VIII), Dioxydiphenyläthan-derivate (IX), Oxybenzaldehyd-derivate (X) und dunkelbraune, nicht destillierbare Harze.



Beim Erhitzen der Alkohole auf 140—170° entstanden aus II, III und IV als Hauptprodukte die Dioxydibenzyläther (VI). In geringen Mengen bildeten sich hierbei ölige oder harzartige Anteile, die sich nicht in Alkalien lösten und, wie weiter unten gezeigt wird, polymere Chinonmethide (VIII) darstellen. Beim Erhitzen der Alkohole II–IV oder auch der Äther (VI) auf 170 bis 200° vergrößerte sich der Anteil an diesen Neutralteilen. Gleich-

⁵⁾ Abweichend von der in der 1. Mitteilung⁴⁾ gewählten Nomenklatur erfolgt die Bezeichnung dieser Stoffe von nun ab nach den im Beilstein IV. Aufl., Bd. 1, S. 941 angeführten Richtlinien.

⁶⁾ K. Hultzs., J. prakt. Chem. [2] 158, 285 (1941).

zeitig zeigte mehr oder weniger starker Formaldehydgeruch an, daß nebenher die Umwandlung von VI in VII bereits einsetzte.

Die Methankörper (VII), die auch durch Kondensation der Grundphenole mit Formaldehyd in saurer Lösung dargestellt wurden, ließen sich aus den Erhitzungsprodukten der Alkohole manchmal fassen. In vielen Fällen war jedoch die Bildung der Äthankörper (IX) so vorherrschend, daß die Methanderivate (VII) nicht mehr durch Krystallisation nachzuweisen waren. Da sich die Äthankörper (IX) zum Unterschied von den Methanderivaten (VII) erst über die Chinonmethidstufe bilden, können die letzteren in denjenigen Fällen gut gefaßt werden, in welchen die monomeren Chinonmethide durch Reaktionen mit ungesättigten „Fremdstoffen“^{1, 4)} abgefangen werden.

Welche Umstände einmal die Reaktion mehr in Richtung VII, das andere Mal in der Hauptsache über VIII nach IX gehen lassen, ist noch nicht geklärt. Offenbar ist aber die Art der Erhitzung maßgebend. Dies würde sich auch mit der Beobachtung von A. Zinke und Mitarb.⁷⁾ decken, daß nämlich die beim Erhitzen von Phenoldialkoholen abgespaltenen Formaldehydmengen bei verschiedenen Versuchen nicht immer gleich sind.

Durch Erhitzen der Phenolalkohole (II—IV), der Äther (VI) oder der polymeren Chinonmethide (VIII) über 200° bilden sich die Äthankörper (IX), die durch Destillation von den gleichzeitig entstehenden, nicht destillierbaren Harzen abgetrennt werden können. Nur in einem Falle, bei der Erhitzung von II auf 230°, wurde statt des erwarteten Äthanderivats mit der Summenformel $C_{25}H_{38}O_2$ eine Substanz $C_{30}H_{40}O_2$ mit zwei Hydroxylgruppen erhalten, die sich von den Äthankörpern aus I, III und IV dadurch unterscheidet, daß sie an der Luft und besonders in Lösung zur Gelbfärbung neigt. Diese Substanz bildet sich neben dem Methankörper (VII) auch bei der Kondensation des Grundphenols mit Formaldehyd in saurer Lösung. Sie wurde bisher noch nicht näher untersucht.

Die dunkelbraunen, als Destillationsrückstände verbleibenden Harze setzen sich, wie Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben, aus 4—6 Grundphenoleinheiten zusammen. Auch ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

⁷⁾ A. Zinke u. F. Hanus, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 206 (1941).

Bei der Aufarbeitung des Erhitzungsproduktes von IV durch Destillation wurde ein kleiner Anteil eines krystallinen Körpers von der Summenformel $C_{27}H_{34}O$ gefunden. Diese und seine Unlöslichkeit in Alkali machen das Vorliegen eines Xanthenderivates wahrscheinlich, das durch Wasserabspaltung aus dem Methankörper (VII) entstanden sein kann. Bereits früher wurde von Megson⁸⁾ in ähnlichen Fällen die Bildung solcher Xanthenkörper beobachtet.

Die Oxybenzaldehyde (X), deren Auftreten bei dem Härtungsvorgang von Harzen durch A. Zinke und Mitarbeiter⁹⁾ schon erkannt wurde, stellen ebenfalls Produkte der thermischen Disproportionierung der polymeren Chinonmethide (VIII) dar. Erhitzt man diese, nachdem sie durch Ausschütteln mit Lauge von jeglichen phenolischen Bestandteilen sorgfältig befreit worden sind, auf 230° und arbeitet durch Vakuumdestillation auf, so gehen die Aldehyde als die am tiefsten siedenden Destillate über und können hierbei unmittelbar krystallin erhalten oder in Form von Derivaten nachgewiesen werden. Sie können mithin nicht, wie A. Zinke und Mitarbeiter¹⁰⁾ annehmen, auf dem Wege einer Spaltung der Äther (VI) entstanden sein. Vielmehr ist ihre Bildung den Oxydo-Reduktionsvorgängen zuzuschreiben, die beim Erhitzen der polymeren Chinonmethide (VIII) stattfinden.

Übrigens destilliert gleichzeitig mit dem Aldehyd (X) jeweils eine weitere phenolische Substanz in geringer Menge über. Sie kann bei der Darstellung der Oxime oder Semicarbazone mit Petroläther herausgewaschen werden. An ihrer Aufklärung wird z. Zt. noch gearbeitet*).

Verhältnismäßig schwierig gestaltete sich der Nachweis der polymeren Chinonmethide beim Verharzen der Alkohole II, III oder IV. Während bei I sich nämlich ein ausgezeichnet krystallisierender und wegen seiner Schwerlöslichkeit gut abtrennbarer polymerer Körper abschied, den bereits Fries und

⁸⁾ N. J. L. Megson, Trans. Faraday Soc. **32**, 336 (1936).

⁹⁾ A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. [2] **152**, 132 (1939).

¹⁰⁾ A. Zinke u. F. Hanus, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 205 (1941).

* Anm. bei der Korrektur: Inzwischen wurde festgestellt, daß es sich hier um o, o', p-trisubstituierte Phenole handelt, bei denen an Stelle der Methylolgruppe der Phenolalkohole ein Methylrest getreten ist.

Kann³⁾ dargestellt und den nunmehr auch H. v. Euler und Mitarb.²⁾ in Händen gehabt haben, wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen bei II—IV stets nur gelb oder orange gefärbte Harze erhalten, die allerdings ebenfalls alkalilöslich waren.

Um feststellen zu können, ob auch hier polymere Chinonmethide vorliegen, wurden diese aus den zugehörigen Phenolpseudochloriden (XI) dargestellt. Hier konnte auf die Arbeiten von K. v. Auwers, Th. Zincke, sowie K. Fries und Mitarbeitern¹⁾ zurückgegriffen werden. Die durch Einleiten von HCl-Gas in die Suspension der Phenolalkohole in Eisessig dargestellten Pseudochloride (XI) aus II—IV waren ölige, unter teilweiser Verharzung im Hochvakuum destillierbare Produkte. Wurden ihre ätherischen Lösungen mit verd. Sodalösung oder Lauge durchgeschüttelt, so trat augenblicklich eine kräftige Gelbfärbung auf, die nach kurzer Zeit mehr oder weniger verblaßte. Beim Aufarbeiten der Ätherlösungen wurden zunächst keine krystallinen Körper, sondern ebenfalls nur Harze erhalten, die jedoch in ihren Eigenschaften vollkommen den durch Erhitzen der Phenolalkohole gebildeten alkalilöslichen Harzen glichen.

Das aus II auf beide Arten erhaltene Harz ergab nach Umlösen aus heißem Alkohol ein gelb-grün gefärbtes Pulver, das über 120° schmolz und dessen Analyse in Verbindung mit der Molekulargewichts-Bestimmung auf das Vorliegen eines trimeren Chinonmethids schließen ließ. Auch die aus III sowohl durch direktes Erhitzen wie über das Pseudochlorid erhaltenen Harze stimmten im Schmelzpunkt, Molekulargewicht und weiteren Eigenschaften überein. Eine Elementaranalyse näherte sich in beiden Fällen den Werten für ein Chinonmethid, welches auf Grund der gefundenen Molekulargewichte hier allerdings als dimere Form vorliegt. Auch das über das Pseudochlorid erhaltene polymere Chinonmethid aus III lieferte nach dem Erhitzen auf 230° bei der Destillation den Oxybenzaldehyd (X).

Aus dem polymeren Chinonmethid von IV konnte durch mehrfaches Lösen des Harzes in wenig Essigester und Wieder-

¹⁾ Literaturhinweise bei K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 48 (1939).

ausfällen mit Methanol schließlich ein weißes Pulver erhalten werden, welches aus Essigester zur Krystallisation gebracht werden konnte und das dem krystallisierten polymeren Chinonmethid aus I entsprach. Neben diesen farblosen Krystallen enthielten die Mutterlaugen noch eine gelbe, amorphe Substanz. Auch hier bestand wieder vollkommene Übereinstimmung zwischen den beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen polymeren Chinonmethiden; die krystallisierten Produkte wiesen gleichen Schmelzpunkt auf und gaben miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung. Eine mengenmäßige Trennung zwischen dem amorphen, gelben Anteil und den Krystallen war nicht durchzuführen.

Die Versuche, die mit 4-Methyl-2-tert.-butyl-phenol durchgeführt wurden, verliefen in mancher Hinsicht abweichend von den bisher beschriebenen. So gelang es beispielsweise bereits auf keine Weise, aus diesem Phenol den Phenolalkohol V rein und krystallisiert darzustellen. Die anfallenden öligen Produkte enthielten Beimengungen, sehr wahrscheinlich noch unverändertes Grundphenol. Aus den mit diesem Rohprodukt angestellten Versuchen konnte deshalb von vornherein nicht die gleiche Bildung und Abtrennung der Derivate VI—XI erwartet werden wie bei den reinen Phenolalkoholen I—IV.

Nach Erhitzen des Rohprodukts auf 155° konnte der Dioxydibenzyläther (VI) gefaßt werden. Bei noch höherer Temperatur bildete sich eine unter 2 mm bei 210° destillierende, gut krystallisierende Substanz, welche auf Grund ihrer Analyse sowohl den Methan- (VII) wie den Äthankörper (IX) darstellen könnte. Ersteres ist wahrscheinlicher, da diese Substanz auch bei der Kondensation des Grundphenols mit Formaldehyd in saurer Lösung entsteht. Wie aus dem Versuchsteil zu ersehen ist, gelang es bisher noch nicht, die beiden Hydroxylgruppen einwandfrei festzulegen¹²⁾; deshalb ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß in der offenbar einheitlichen Substanz eine andere Verbindung vorliegt. Die Tatsache, daß bei der völligen

¹²⁾ Eine Parallele zu der schlechten Acylierbarkeit dieser Substanz findet sich in der schweren Methylierbarkeit anderer zweikerniger Phenol-derivate, die H. v. Euler und Mitarbeiter beobachtet haben. Vgl. v. Euler, Adler u. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 14, Nr. 14, 6 (1941).

Aushärtung des Phenolalkoholrohproduktes auch hier ein dunkelbrauner, nicht destillierbarer Rückstand von der in den anderen Fällen festgestellten Molekülgröße gefunden wurde, dürfte indessen genügen, um auch beim Phenolalkohol V das Auftreten von Chinonmethiden während der Härtung anzuzeigen.

Das etwas abweichende Verhalten des 4-Methyl-2-tert.-butyl-phenols und seines nur in unreinem Zustand erhaltenen Phenolalkohols ist sicher auf die Eigenart der Substituenten und ihrer Anordnung zurückzuführen. Es bildet ebenso wie das Auftreten der Substanz $C_{30}H_{40}O_2$ aus dem 2-Methyl-4-cyclohexyl-phenol einen weiteren Beweis dafür, daß die Substituenten einen maßgeblichen Einfluß auf die Art der Phenolharzbildung haben. Dafür liefert auch die nachstehende Mitteilung IV einen Beitrag.

Die Rolle der Chinonmethide beim Härtungsvorgang

Alle bisherigen Versuche weisen darauf hin, daß das in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ aufgestellte Reaktionsschema der Härtungsreaktionen von Phenolalkoholen allgemeingültig ist und daß die Bildung von polymeren Chinonmethiden einen Hauptvorgang bei der Härtung von Phenolharzen darstellt. Allerdings ist der Begriff der „Härtung“ in der Phenolharzchemie bisher noch nicht genau umrissen. Er umfaßt sowohl das Festwerden und das Erhärten weicher Harze als auch den allmählichen Übergang in die unlösliche, unschmelzbare Form und schließlich deren weitere Umwandlungen bis zur „Aushärtung“, d. h. bis zu jenem Punkt, an dem sich der Zustand des Harzes kaum noch oder überhaupt nicht mehr verändert. Je nach Bedarf wird bei technischen Härtungsvorgängen die Reaktion bei festgesetzten Temperaturen und nach bestimmten Zeiten abgebrochen. Dabei ist zu beachten, daß erfahrungsgemäß in technischen Phenolharzen, welche ja ein Gemisch verschiedener Reaktionsstoffe und -stufen sind, manche Vorgänge schon bei niedrigeren Temperaturen stattfinden als bei reinen Substanzen.

Es kann nun sehr wohl möglich sein, daß bei Phenolen mit drei reaktionsfähigen Stellen schon durch Ausbildung zahlreicher Äther- und Methylenbrücken infolge dreidimensionaler Reaktion ein unschmelzbarer und unlöslicher Zustand erreicht

wird. Ein technisches Beispiel dafür dürften die Phenolgießharze (Edelkunsthharze) darstellen, welche durch mehrtägiges Erwärmen der Resole auf nur 60—120° zustande kommen. Auch bei manchen Preßmassen mag dieser Fall vorliegen. Dennoch ist die vor der Chinonmethidbildung auftretende Ätherform (VI) nur als eine Primärstufe anzusehen, die wahrscheinlich auch schon in Resolen vorhanden ist. Beispielsweise bestehen die technischen, festen Alkylphenolharze sicherlich teilweise aus solchen Äthern.

In Übereinstimmung mit A. Greth¹³⁾, A. Zinke und Mitarbeitern¹⁴⁾, sowie H. v. Euler und Mitarbeitern¹⁵⁾ wird die Bildung dieser Äther oder der Methylenbrücken als ein Hauptvorgang bei der Phenolharzhärtung angesehen. Sie stellt den „Kondensationsanteil“ bei diesen Reaktionen dar. Die zweite Hauptreaktion aber besteht darin, daß in einem einzigen, durch Äther- oder Methylenbrücken aus mehreren Phenolkörpern gebildeten größeren Molekül zwei oder mehrere polymerisierbare Chinonmethidgruppen entstehen, die ihrerseits den Zusammenschluß zu höhermolekularen, unlöslichen und unschmelzbaren Harzen herbeiführen. Modellversuche hierfür sind in Arbeit.

Die weiteren Umwandlungen, die beim Erhitzen der polymeren Chinonmethide auf Temperaturen über 200° auftreten und zur Aushärtung führen, beweisen, daß die polymeren o-Chinonmethide keine „Stabilisierungsprodukte“ darstellen, wie H. v. Euler und Mitarbeiter¹⁶⁾ meinen. Wenn diese Vorgänge auch in vielen Fällen, wo solch hohe Temperaturen überhaupt nicht zur Anwendung kommen, keine Rolle mehr spielen, so zeigen sie doch, daß mit dem Erreichen des „Resitzustandes“ keine Endform entstanden ist, sondern daß auch in diesen unschmelzbaren und unlöslichen Harzen noch weitere, sogar sehr wichtige Reaktionen stattfinden können. Dem Praktiker, der

¹³⁾ A. Greth, *Angew. Chem.* 51, 719 (1938).

¹⁴⁾ A. Zinke, F. Hanus, E. Ziegler u. E. Fuchs, *J. prakt. Chem.* [2] 152, 126; 153, 327 (1939); 158, 245 (1941); *Ber. dtsch. chem. Ges.* 74, 205, 541, 841 (1941).

¹⁵⁾ H. v. Euler, E. Adler, H. G. Hasselquist u. J. O. Cedwall, *Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B* 14, Nr. 24, 6 (1941); *Ser. A* 14, Nr. 14, 13 (1941).

¹⁶⁾ v. Euler, Adler u. Cedwall, *Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A* 14, Nr. 14, 12 (1941).

dies bereits aus Erfahrung kennt, wird die sich nunmehr anbahnende Aufklärung der hier zugrunde liegenden chemischen Vorgänge sicherlich neue Anregungen geben können.

Herrn Dr. G. Schiemann danke ich herzlich für die unermüdliche Hilfe, mit der er diese und die nachstehende Arbeit gefördert hat. An der Durchführung der Versuche war Herr W. Schmauss mit großem Eifer beteiligt.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Phenolalkohole

Die Phenolalkohole wurden nach den in der I. Mitteilung gemachten Angaben⁶⁾ hergestellt. 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexylbenzylalkohol (II)⁵⁾ vom Schmp. 78° und 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butylbenzylalkohol (III) vom Schmp. 64° sind dort bereits beschrieben.

2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexylbenzylalkohol (IV)

Das zum Einsatz gelangende 4-Methyl-2-cyclohexylphenol, welches in mäßiger Ausbeute durch Umsetzung von p-Kresol mit Cyclohexanol in 72%iger Schwefelsäure bei 60° dargestellt wurde, war ein gelbliches Öl mit Sdp. 160—170°¹⁷⁾. Der Phenolalkohol (IV) wurde daraus in üblicher Weise erhalten; er schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 66,5°.

2,510 mg Subst.: 7,05 mg CO₂, 2,04 mg H₂O.
 C₁₄H₂₀O₂ Ber. C 76,31 H 9,16 Gef. C 76,60 H 9,09

2-Oxy-5-methyl-3-tert.-butylbenzylalkohol (V)

Aus 400 g p-Kresol und 300 g Trimethylcarbinol wurden in gleichartiger Weise wie oben 332 g 4-Methyl-2-tert.-butylphenol (entsprechend 55% Ausbeute) dargestellt, welches unter 13 mm Druck bei 118° destillierte. Nadeln mit Schmp. 53,5°¹⁸⁾ (aus Petroläther) und Hydroxylzahl 342 (ber. 342).

4,990 mg Subst.: 14,66 mg CO₂, 4,35 mg H₂O.
 C₁₁H₁₆O Ber. C 80,42 H 9,83 Gef. C 80,12 H 9,75

¹⁷⁾ Dieses Phenol wurde in anderer Weise bereits durch S. Skraup u. W. Beifuss, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1074 (1927), hergestellt.

¹⁸⁾ A. Tschitschibabin gibt den Schmp. 44° an. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **198**, 1239 (1934). C. **1934**, I, 3734.

Obwohl dieses Grundphenol krystallisiert war, konnte daraus in mehreren Ansätzen jeweils nur ein öliger Phenolalkohol erhalten werden, dessen Hydroxylzahl immer unter der berechneten blieb. In einem Falle betrug die OH-Zahl beispielsweise 421, während 578 errechnet wird. Infolge der leichten Löslichkeit in allen Lösungsmitteln konnte dieses ölige Produkt auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden. Die weiter unten beschriebenen Versuche wurden daher mit dem Rohprodukt durchgeführt.

Verharzung von 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol (II)

Di-(2-oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzyl)-äther
(VI; $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$)

50 g 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol (II) wurden 2 Stunden auf 175° erhitzt und in einem Gemisch von Äther und Petroläther gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich etwa 10 g Krystalle des Äthers VI ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$) ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 145° schmolzen. Hydroxylzahl 274 (ber. 267).

2,485 mg Subst.: 7,28 mg CO_2 , 2,07 mg H_2O .

$C_{28}H_{38}O_8$ Ber. C 79,57 H 9,07 Gef. C 79,90 H 9,32

Die Mutterlauge davon wurde mit wäßrig-methanolischer Kalilauge mehrfach ausgeschüttelt, bis nichts mehr von ihr aufgenommen wurde. Nach Eindampfen der Ätherlösung hinterblieben als Rückstand wenige Gramm eines hellbraunen Harzes, welches sich in niederen Alkoholen sehr schwer löste, jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der Alkaliauszug ergab nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Petroläther weitere Mengen des obigen Äthers VI.

Polymeres Chinonmethid (VIII; $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$)
durch Erhitzen des obigen Äthers VI

20 g des obigen Äthers VI wurden 30 Minuten auf 190 — 200° erhitzt, dann in Petroläther gelöst und die Lösung erschöpfend mit wäßrig-methanolischer Lauge ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der Petrolätherlösung ergaben sich 1,3 g eines Harzes, welches in seinen Eigenschaften dem in obigem Versuch erhaltenen alkali-unlöslichen Anteil glich. Zu seiner Lösung bedurfte es 50 — 60 ccm siedenden Alkohols. Aus diesem fiel beim Erkalten in geringer Menge ein gelblich gefärbtes amorphes Pulver aus, welches bei etwa 140° schmolz

und die gleichen Eigenschaften aufwies, wie das weiter unten beschriebene trimere Chinonmethid (VIII), welches über das Pseudochlorid (XI; $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$) erhalten wurde. Für eine Reinigung der Substanz zur Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Der in Alkali gelöste Anteil wurde nach Ansäuerung der Lösung, Aufnehmen in Äther und Abdampfen als Rückstand gewonnen. Dieser wurde erneut 30 Minuten erhitzt und zwar auf $200-215^\circ$. Nach der gleichen Aufarbeitung ergab sich 1,1 g Harz, welches in Alkalien gar nicht, in Alkohol nur sehr schwer löslich war.

Aushärtung von II durch Erhitzen

50 g 2-Oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzylalkohol (II) wurden in einem 100 ccm Claisenkolben im Laufe von etwa 45 Minuten auf 240° gebracht und 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Bei $150-160^\circ$ wurde die Hauptmenge Wasser abgespalten, bei 200° schlug die Farbe des Harzes nach dunkelbraun um, ab 205° ließ sich Formaldehydgeruch feststellen und gleichzeitig wurde nochmals Wasser abgespalten. 3,5 g Wasser, vermischt mit einigen Öltröpfchen, waren insgesamt abdestilliert.

Der Rückstand wurde im Hochvakuum bei 1,5 mm destilliert:

1. Fraktion Sdp. $150-160^\circ$, 6,4 g; 2. Fraktion Sdp. 260 bis 280° , 27,0 g; Rückstand (bei 330° im Destilliergut) 12,0 g.

Semicarbazon des Aldehyds X ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$). Die Fraktion blieb ölig. Sie wurde zum Semicarbazon des erwarteten Aldehyds (X; ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$)) umgesetzt, von dem eine große Menge erhalten wurde. Das Semicarbazon wurde mit Petroläther gewaschen und die Waschlösung eingedampft. Hierbei ergab sich eine kleine Menge eines alkali-löslichen Öles, dessen nähere Untersuchung vorläufig zurückgestellt wurde. Das Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol bei 196° .

4,080 mg Subst.: 9,81 mg CO_2 , 2,73 mg H_2O . — 4,05 mg Subst.: 0,5566 ccm N (718 mm, 24°).

$C_{15}H_{21}O_2N_3$	Ber.	C 65,41	H 7,69	N 15,27
	Gef.	„ 65,54	„ 7,48	„ 14,92

Die 2. Fraktion krystallisierte nach Anreiben mit Petroläther. Die Substanz blieb auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Essigester (unter Tierkohlezusatz) schwach gelb gefärbt, und in den Mutterlaugen vertiefte sich nach kurzem

Stehen die Gelbfärbung. Rhombische Tafeln, die bei 157° schmolzen. Ihre Analyse deutet auf nachstehende Bruttoformel hin, die C_2H_2 mehr enthält als der erwartete Äthankörper IX ($R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$).

2,520, 4,695 mg Subst.: 7,68, 14,30 mg CO_2 , 2,12, 4,00 mg H_2O .
 $C_{30}H_{40}O_2$ Ber. C 83,27 H 9,33 Gef. C 83,12, 83,04 H 9,41, 9,53

Der Körper entsteht auch neben dem Dioxydiphenylmethanderivat VII bei der unten beschriebenen Kondensation aus 2-Methyl-4-cyclohexylphenol mit Formaldehyd in saurer Lösung.

Das Diacetat vom Schmp. 168° wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus Essigester-Methanol erhalten.

4,420 mg Subst.: 12,81 mg CO_2 , 3,34 mg H_2O .
 $C_{34}H_{44}O_4$ Ber. C 79,01 H 8,59 Gef. C 79,01 H 8,44

Der tief dunkelbraun gefärbte Destillationsrückstand schmolz bei etwa 114°.

Hydroxylzahl 190.

0,1833, 0,4089 mg Subst. in 21,276 g Benzol: $A=0,055^\circ$, $0,124^\circ$ ¹⁹⁾.
 Mol.-Gew. 796, 786.

Di-(2-oxo-3-methyl-5-cyclohexyl-phenyl)-methan
 (VII; $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$)

11,5 g 2-Methyl-4-cyclohexylphenol²⁰⁾ wurden mit 4,3 g Formaldehydlösung (30%₀-ig), 12 ccm Alkohol und 3 g konz. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung gründlich mit Wasser gewaschen und der Äther abgedampft. Der Rückstand betrug 11 g und krystallisierte beim Anreiben mit Petroläther; er war offenbar nicht einheitlich, weshalb beim Umkrystallisieren große Verluste eintraten. In zwei Versuchen wurde so der Methankörper VII in balkenförmigen Krystallen vom Schmp. 106—108° erhalten. Die Substanz hielt hartnäckig Lösungsmittelreste zurück und zeigte deshalb vielfach zuerst einen Schmelzpunkt zwischen 95 und 100°, der sich allmählich bis zu dem genannten Schmelzpunkt erhöhen ließ. Für die zweite der unten angeführten Analysen wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Paraffin bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

¹⁹⁾ Die Molekulargewichts-Bestimmungen dieser und der folgenden Arbeit wurden von Fräulein L. Stühr ausgeführt.

²⁰⁾ Darstellung vgl. ⁶⁾. In anderer Weise wird dieses Phenol nach dem A. P. 1917823 hergestellt. Vgl. C. 1933, II, 2194.

4,345, 3,765 mg Subst.: 13,21, 11,32 mg CO₂, 3,82, 3,20 mg H₂O.

C ₂₇ H ₃₆ O ₂	Ber.	C 82,59	H 9,25
	Gef.	„ 82,92, 82,00	„ 9,83, 9,50

In einem weiteren Versuch, in welchem 9,5 g des Grundphenols mit 3,0 g 30%-iger Formaldehydlösung, 10 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden gekocht wurden, entstand dagegen fast ausschließlich der oben beschriebene, bei 157° schmelzende Körper mit der Bruttoformel C₃₀H₄₀O₂.

Beim Kochen von Phenolalkohol II mit verd. wäßriger Natronlauge entstand der Methankörper (VII) als Hauptprodukt.

Das Diacetat von VII (R=CH₃, R'=C₆H₁₁) wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Nadeln mit Schmp. 125° aus Methanol.

4,280 mg Subst.: 12,19 mg CO₂, 3,18 mg H₂O.

C ₃₁ H ₄₀ O ₄	Ber.	C 78,10	H 8,47	Gef.	C 77,67	H 8,31
--	------	---------	--------	------	---------	--------

Polymeres Chinonmethid (VIII) über das Pseudochlorid (XI; R=CH₃, R'=C₆H₁₁)

10 g Phenolalkohol II wurden mit 20 g Eisessig versetzt und in die Aufschlammung unter Wasserkühlung HCl-Gas eingeleitet. Der Alkohol ging nach kurzer Zeit in Lösung. Nach 3 Stunden wurde die Eisessiglösung in Eiswasser gegossen und das ausgefallene ölige Pseudochlorid (XI) in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und mehrfach mit Sodalösung durchgeschüttelt. Die hierbei auftretende starke Gelbfärbung blieb weitgehend bestehen. Durch Zusatz von wenig alkoholischer Natronlauge zur Ätherlösung und mehrstündiges Stehenlassen wurde die vollständige Chlorabspaltung erreicht. Beim Auswaschen mit Alkali und Wasser gab die Ätherlösung keine nennenswerten Substanzmengen ab. Die Lösung ergab nach dem Eindampfen ein orangefarbenes Harz, welches dem durch Erhitzen des Phenolalkohols II oder des Äthers (VI) erhaltenen alkaliunlöslichem Harz gleich. Wie dieses war es in Alkohol schwer löslich und ergab nach mehrfacher Umfällung aus diesem Lösungsmittel ein gelblich-weißes amorphes Pulver, welches zwischen 120 und 130° schmolz. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben das Vorliegen eines trimeren Chinonmethids.

4,390 mg Subst.: 13,31 mg CO₂, 3,48 mg H₂O. — 0,1523, 0,2237 g Subst. in 18,958 g Benzol: $d=0,079^{\circ}$, $0,111^{\circ}$.

(C ₁₄ H ₁₈ O) ₃	Ber.	C 83,11	H 8,98	Mol.-Gew.	606,3
	Gef.	„ 82,66	„ 8,74	„	516, 536

Verharzung von 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III)

Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzyl)-äther
(VI; $R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$)

97 g 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III) wurden unter Rühren allmählich auf 160° gebracht. Da bei dieser Temperatur schon Formaldehydgeruch auftrat, wurde der Versuch abgebrochen, das gebildete orangefarbene Harz in Äther gelöst und mit verd. Lauge ausgeschüttelt. Der Laugenauszug wurde angesäuert und in warmem Petroläther aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich 45 g des Äthers VI ($R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$) in Form von Nadeln ab, die nach weiterer Krystallisation aus Essigester-Petroläther bei $131,5^{\circ}$ schmolzen.

2,479 mg Subst.: 7,11 mg CO_2 , 2,07 mg H_2O .

$C_{21}H_{34}O_3$ Ber. C 77,80 H 9,26 Gef. C 78,22 H 9,34

Das mit Essigsäureanhydrid in Pyridin dargestellte Diacetat schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol bei 143° .

2,424 mg Subst.: 6,56 mg CO_2 , 1,80 mg H_2O .

$C_{23}H_{38}O_5$ Ber. C 73,96 H 8,43 Gef. C 73,81 H 8,31

Dimeres Chinonmethid (VIII; $R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$)
durch Erhitzen von III

Die ätherische Lösung, aus welcher obiger Dioxydibenzyläther (VI) abgetrennt worden war, wurde nochmals abwechselnd mit verd. Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt und schließlich eingedampft. Hierbei hinterblieben 9 g eines gelb-braun gefärbten Harzes, welches in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich war und bei etwa 50° schmolz. Eine Abscheidung von Krystallen konnte daraus auf keine Weise erreicht werden. Die Hydroxylzahl des Harzes betrug $58^{21)}$.

2,627 mg Subst.: 7,86 mg CO_2 , 2,24 mg H_2O . — 0,2064, 0,3512 g Subst. in 22,059 g Benzol: d 0,146°, 0,246°.

$(C_{12}H_{16}O)_2$ Ber. C 81,76 H 9,16 Mol.-Gew. 352

Gef. „ 81,60 „ 9,54 „ 325, 330

²¹⁾ Den für diese dimeren Chinonmethide angegebenen Hydroxylzahlen ist nur beschränkter Wert beizumessen, da sie bei verschiedenen Präparaten stark schwankten. Vielleicht reagieren diese Substanzen in geringem Maße mit Essigsäureanhydrid. Wichtig ist nur, daß die OH-Zahl weit unter dem Wert 159 liegt, der sich bei dieser Molekülgröße schon für eine Hydroxylgruppe errechnen würde.

Beim Erhitzen des Alkohols III auf Temperaturen über 160° fielen größere Anteile des in Alkali unlöslichen Harzes an. Auch der Äther (VI) lieferte beim weiteren Erhitzen mit steigenden Temperaturen dieses Harz. Z. B. ergaben 20 g Äther (VI) nach 15 Minuten dauerndem Erhitzen auf 200° 5,9 g (etwa 30%) alkali-unlöslichen Harzanteil. In einem anderen Versuch wurden aus der gleichen Menge Äther (VI) bei 210° nach 30 Minuten sogar 9,0 g (45%) des gleichen Produktes gefunden.

Aushärtung von III durch Erhitzen

50 g 2-Oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzylalkohol (III) wurden innerhalb 30—40 Minuten auf 240° gebracht, wobei 3,5 g formaldehydhaltiges Wasser und einige Öltröpfchen abdestillierten und 46 g dunkelbraunes Harz hinterblieben. Dieses wurde bei 2 mm Druck destilliert, wobei folgende Fraktionen aufgefangen wurden:

1. Fraktion Sdp. 115° , 8,2 g; 2. Fraktion Sdp. $225\text{—}230^{\circ}$, 27,5 g; Rückstand (bei 280° im Destilliergut) 9,0 g.

Semicarbazon des Aldehyds X ($R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$). 6 g der öligen 1. Fraktion wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 4 g Semicarbazid-Hydrochlorid und der gleichen Menge Natriumacetat durch kurzes Erwärmen umgesetzt. Das mit Wasser ausgefällte Semicarbazon wurde mit Petroläther gewaschen und die Petrolätherlösung eingedampft. Sie ergab 2 g eines öligen Rückstandes, dessen Untersuchung noch aussteht.

Das Semicarbazon ließ sich aus Alkohol und Essigester gut umkrystallisieren, hielt aber hartnäckig Lösungsmittelreste fest. Dementsprechend wurde auch kein völlig einheitlicher Schmelzpunkt gefunden. Er lag zwischen 168 und 181° , je nach Art der Vorbereitung der Substanz und je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Zur Analyse wurde 4 Stunden i. Hochv. bei 90° über Phosphorperoxyd getrocknet.

4,215 mg Subst.: 9,49 mg CO_2 , 2,89 mg H_2O . — 5,205 mg Subst.: 0,7894 ccm N (714 mm, 23°).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$	Ber. C 62,61	H 7,69	N 16,86
	Gef. „ 61,40	„ 7,65	„ 16,43

Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-phenyl)-äthan (IX; $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$). Die 2. Fraktion wurde beim Anreiben mit Petroläther krystallin. Nach Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel wurden 12 g des Äthankörpers erhalten. Die Mutterlaugen erstarrten ebenfalls zu einem Krystallbrei, aus welchem jedoch keine weiteren einheitlichen Anteile mehr erhalten werden konnten. Der Äthankörper krystallisierte nadelförmig und schmolz bei 72° .

4,515 mg Subst.: 13,47 mg CO₂, 4,08 mg H₂O.

C₂₄H₃₄O₂ Ber. C 81,29 H 9,67 Gef. C 81,37 H 10,11

Das aus obiger Substanz durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Diacetat schmolz nach Krystallisation aus Petroläther bei 113,5°.

4,080 mg Subst.: 11,49 mg CO₂, 3,21 mg H₂O.

C₂₈H₃₈O₄ Ber. C 76,66 H 8,74 Gef. C 76,80 H 8,78

Der dunkelbraune Destillationsrückstand schmolz bei etwa 100° und wies die Hydroxylzahl 180 auf.

0,1547, 0,2765 g Subst. in 21,357 g Benzol: $\Delta = 0,062^\circ$, 0,113°; Mol.-Gew. 592, 581.

Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-phenyl)-methan
(VII; R=CH₃, R'=C(CH₃)₃)

25 g 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenol²²⁾ wurden mit 15 g 30%-igem Formaldehyd, 15 g Alkohol und 5 g konz. Salzsäure 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Aufarbeiten des Ansatzes wurde der Methankörper (VII) erhalten, der aus Petroläther in langen Nadeln krystallisierte und bei 140° schmolz.

4,255 mg Subst.: 12,65 mg CO₂, 3,55 mg H₂O.

C₂₉H₃₂O₂ Ber. C 81,12 H 9,48 Gef. 81,05 H 9,32

Das Diacetat wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Es schmolz nach Krystallisation aus Methanol bei 70–71°.

3,975 mg Subst.: 11,17 mg CO₂, 3,10 mg H₂O.

C₂₇H₃₆O₄ Ber. C 76,36 H 8,55 Gef. C 76,64 H 8,72

Dimeres Chinonmethid (VIII) aus Pseudochlorid XI;
(R=CH₃, R'=C(CH₃)₃)

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Suspension von 1 Teil Phenolalkohol III in 2 Teilen Eisessig unter Kühlung trat schnell Lösung ein. Nach einiger Zeit zeigte eine leichte Trübung die erfolgte Bildung des Chlorids (XI) an, welches jedoch nicht auskrystallisierte. Beim Eingießen in Eiswasser blieb es ölig. Ein kleiner Teil wurde durch Destillation

²²⁾ Darstellung vgl. Fußnote 6. Andere Darstellungsweisen: J. Effront, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2324 (1884); A. Baur, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1615 (1894); H. Meyer u. K. Bernhauer, Mh. Chem. 53/54, 721 (1929).

im Hochvakuum gereinigt, wobei es unter teilweiser Verharzung bei 130° unter 1 mm Druck übergang. Es stellte ein farbloses Öl dar, welches sich schon nach kurzer Zeit sowohl an der Luft wie im zugeschmolzenen Röhrchen bräunlich färbte. Der Chlorgehalt der Substanz entsprach annähernd dem berechneten Wert.

100,2 mg Subst.: 65,7 mg AgCl, 4,5 ccm n/10-AgNO₃²³⁾.
 C₁₂H₁₇OCl Ber. Cl 16,67 Gef. Cl 16,22 (grav.), 15,92 (titr.)

Das aus Eisessig mit Wasser ausgefällte Chlorid wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und mehrfach mit Sodalösung durchgeschüttelt. Es trat eine kräftige Gelbfärbung auf, die weitgehend bestehen blieb. Die Ätherlösung wurde gewaschen und eingedampft. Da das als Rückstand erhaltene Harz sich bei der Beilsteinprobe noch als chlorhaltig erwies, wurde das Harz nochmals in Äther gelöst, mit wenig alkoholischer Natronlauge versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde gründlich ausgewaschen und hierbei festgestellt, daß das Harz fast keine alkalilöslichen Teile enthielt. Nach dem Eindampfen war es nunmehr chlorfrei. In seinen Eigenschaften stimmte das orangefarbene Harz weitgehend mit dem oben beschriebenen dimeren Chinonmethid VIII (R = CH₃, R' = C(CH₃)₃) überein. Schmp. 57° , Hydroxylzahl 85²¹⁾.

2,389 mg Subst.: 7,05 mg CO₂, 1,97 mg H₂O. — 0,1953, 0,1953 g Subst. in 22,512 g Benzol: $\Delta = 0,130^{\circ}$, $0,136^{\circ}$.

(C ₁₂ H ₁₆ O) ₂	Ber. C 81,76	H 9,16	Mol.-Gew. 352
	Gef. „ 80,48	„ 9,23	„ 323, 339

Verharzung von 2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzylalkohol (IV)

Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzyl)-äther
 (VI; R = C₆H₁₁, R' = CH₃)

25 g Phenolalkohol IV wurden auf 200° erhitzt und anschließend in Benzin gelöst. Hierbei schieden sich 3 g Krystalle

²³⁾ Die Halbmikro-Halogen-Bestimmungen dieser und der nachstehenden Arbeit habe ich den Herren Dr. F. Philipp und E. Scholz zu danken. Sie wurden nach W. Grote und H. Krekeler, *Angew. Chem.* **46**, 106 (1933) durchgeführt. Diese Methode liefert sehr gute Werte, wenn der Halogensilberniederschlag nochmals mit Ammoniak-Salpetersäure umgefällt wird. Das Halogen wurde als Halogensilber gravimetrisch bestimmt. Zur Kontrolle wurde im Filtrat der Verbrauch von AgNO₃ titrimetrisch ermittelt.

ab, deren Analyse das Vorliegen des Äthers VI ($R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) ergab. Aus Essigester krystallisierte er in langen Nadeln, die bei $172,5^\circ$ schmolzen.

2,464 mg Subst.: 7,19 mg CO_2 , 2,00 mg H_2O .
 $C_{28}H_{36}O_8$ Ber. C 79,57 H 9,07 Gef. C 79,58 H 9,08

Zur präparativen Darstellung des obigen Äthers erhitzt man den Phenolalkohol IV zweckmäßig nur auf $160-170^\circ$.

Polymeres Chinonmethid (VIII; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$)

Die Benzinlösung, aus welcher in obigem Versuch die Krystalle abfiltriert worden waren, wurde mehrfach mit wäßrig-methanolischer Lauge ausgeschüttelt und gründlich nachgewaschen. Nach dem Eindampfen ergaben sich 9,4 g eines hellbraunen Harzes, welches in Methanol und Äthylalkohol fast unlöslich war. Das Harz wurde in wenig Essigester heiß gelöst und mit Methanol wieder ausgefällt. Nach dem Erkalten wurde die überstehende Lösung vom Harz abgossen und dieses Verfahren wiederholt. Nunmehr wurde das Harz mehrfach mit Alkohol ausgekocht, bis schließlich ein weißes Pulver hinterblieb, welches sich aus Essigester in derben Krystallen vom Schmp. 175° abschied. Die Analyse und die Werte der Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol und Phenol wiesen diese Substanz als trimeres Chinonmethid (VIII; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) aus. Die zu niedrig liegenden Werte der Molekulargewichts-Bestimmung in Campher und in Dioxan sind der Vollständigkeit halber hier mit angeführt.

4,235 mg Subst.: 12,85 mg CO_2 , 3,50 mg H_2O .
 $(C_{14}H_{18}O)_3$ Ber. C 83,11 H 8,98 Gef. C 82,72 H 9,23

0,1900, 0,3170 g Subst. in 18,960 Benzol: $A = 0,095^\circ$, $0,165^\circ$.

0,2016 g Subst. in 22,143 g Phenol: $A = 0,104^\circ$.

0,0113, 0,0097 g Subst. in 0,1056, 0,1046 g Champher: $A = 10,0^\circ$, $8,0^\circ$.
 (Gelbfärbung während der Bestimmung)

0,1932 g Subst. in 21,970 g Dioxan: $A = 0,123^\circ$.

Mol.-Gew. Ber. 606,3 Gef. in Benzol 534, 546; in Phenol 665; in Campher 428, 464; in Dioxan 329.

Aus den Essigester-Methanol-Mutterlaugen schieden sich nach einiger Zeit neben weiterem krystallisiertem Chinonmethid gelbe amorphe Produkte ab, deren Trennung jedoch nicht gelang.

Aushärtung von IV durch Erhitzen

50 g Phenolalkohol IV wurden in gleicher Weise wie vorher II und III bis auf 240° erhitzt und 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Bei etwa 150° war Wasseraustritt und ab 185° Geruch nach Formaldehyd festzustellen. Bei 190° spaltete sich deutlich nochmals Wasser ab; bei 205° färbte sich der Ansatz stark braun. In der Vorlage befanden sich 3,5 g formaldehydhaltiges Wasser und etwa 0,3 g Öl. Der 45,5 g wiegende Rückstand wurde der Destillation im Hochvakuum (bei 2 mm) unterworfen:

1. Fraktion Sdp. 160—170°, 8,0 g; 2. Fraktion 280 bis 290°, 22,0 g; Rückstand (bei 335° im Destilliergut) 15,0 g.

2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzaldehyd (X; R = C₆H₁₁, R' = CH₃). Die 1. Fraktion krystallisierte sogleich durch. Aus Essigester ergaben sich schwefelgelbe, würfelförmige Krystalle vom Schmp. 128,5°. Nach der Analyse stellen sie obigen Benzaldehyd dar.

4,300 mg Subst.: 12,19 mg CO₂, 3,11 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₂ Ber. C 77,01 H 8,32 Gef. C 77,28 H 8,09

Xanthenderivat C₂₇H₃₄O. Auch die 2. Fraktion krystallisierte beim Erkalten durch. Sie war trotzdem nicht völlig einheitlich und ergab aus Essigester-Petroläther eine hochschmelzende Spitzenfraktion, welche nur unter großen Verlusten umkrystallisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt konnte bis auf 215° gebracht werden, doch liegt er vielleicht noch etwas höher. Aus Substanzmangel konnte die Reinigung nicht weitergetrieben werden. Der Körper war in Alkali völlig unlöslich.

4,540, 2,000 mg Subst.: 14,50, 6,32 mg CO₂, 3,79, 1,81 mg H₂O.

C₂₇H₃₄O Ber. C 86,57 H 9,16
Gef. „ 87,10, 86,18 „ 9,34, 10,13

Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-phenyl)-äthan (IX; R = C₆H₁₁, R' = CH₃). Die Hauptmenge des obigen Krystallisats wurde mehrfach aus Petroläther umkrystallisiert. Sie stellte den bezeichneten Äthankörper dar. Farblose Nadeln vom Schmp. 137°.

5,060 mg Subst.: 15,29 mg CO₂, 4,30 mg H₂O.

C₂₈H₃₈O₂ Ber. C 82,70 H 9,43 Gef. 82,39 H 9,50

Aus dem Äthanderivat wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in üblicher Weise das Diacetat erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Methanol schmolz es wie der Äthankörper selbst bei 137°, gab mit diesem jedoch eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

4,080 mg Subst.: 11,70 mg CO₂, 3,17 mg H₂O.

C₃₃H₄₉O₄ Ber. C 78,31 H 8,63 Gef. C 78,17 H 8,67

Der dunkelbraune, harzige Destillationsrückstand schmolz bei etwa 120° und hatte die Hydroxylzahl 200.

0,1773, 0,3253 g Subst. in 20,915 g Benzol: $\Delta = 0,060^\circ$, $0,111^\circ$;
Mol.-Gew. 716, 712.

Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-phenyl)-methan

(VII; R=C₆H₁₁, R'=CH₃)

9,5 g 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol wurden mit 3 g 30⁰/₀-igem Formaldehyd, 10 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufnehmen in Äther, Waschen der ätherischen Lösung und Eindampfen hinterblieb ein fast farbloses Harz, das beim Anreiben mit Petroläther krystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Petroläther wurden balkenförmige Krystalle vom Schmp. 134° erhalten, deren Analysenwert annähernd mit dem Methankörper VII (R=C₆H₁₁, R'=CH₃) übereinstimmen.

2,440, 4,400 mg Subst.: 7,43, 14,66 mg CO₂, 2,03 4,35 mg H₂O.

C₂₇H₃₆O₂ Ber. C 82,59 H 9,25

Gef. „ 83,05, 82,16 „ 9,31, 9,17

Das mit Essigsäureanhydrid bei 100° in Pyridin erhaltene Diacetat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 158°.

2,447 mg Subst.: 6,97 mg CO₂, 1,87 mg H₂O.

C₃₁H₄₀O₄ Ber. C 78,10 H 8,47 Gef. C 77,68 H 8,55

Trimeres Chinonmethid (VIII) aus Pseudochlorid

(XI; R=C₆H₁₁, R'=CH₃)

In die Suspension von 10 g Phenolalkohol IV in 20 g Eisessig wurde unter Wasserkühlung 2 Stunden lang HCl-Gas eingeleitet, wobei der Alkohol bald in Lösung ging. Anschließend wurden die Salzsäure und der Eisessig i. V. abgedampft und der Rückstand i. Hochv. destilliert. Etwa ein Drittel ging unter 1,5 mm Druck bei 175° als farbloses Öl

über, der Rest verharzte. Das Destillat schied nach Zusatz von wenig Petroläther beim Kühlen in Eis Krystalle ab, welche das reine Pseudochlorid (XI; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) darstellten. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Petroläther ergaben sich lange Nadeln vom Schmp. $55-56^\circ$.

58,9 mg Subst.: 35,4 mg AgCl, 2,46 ccm n/10 AgNO₃.

$C_{14}H_{19}OCl$ Ber. Cl 14,86 Gef. Cl 14,87 (grav.), 14,81 (titr.)

In einem anderen Versuch wurde die mit HCl-Gas behandelte Eisessiglösung des Phenolalkohols in kaltes Wasser gegossen und damit einige Zeit durchgerührt. Hierbei wurde das zuerst ölige Produkt fest. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther wurde der oben beschriebene, bei $172,5^\circ$ schmelzende Äther (VI; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) erhalten.

Zur Darstellung des polymeren Chinonmethids (VIII; $R = C_6H_{11}$, $R' = CH_3$) wurde das in Wasser ausgefällte, ölige Pseudochlorid sofort in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrfach mit Sodalösung durchgeschüttelt. Es trat kräftige Gelbfärbung auf, die bei weiterem Schütteln nur wenig verblaßte. Nach dem Aufarbeiten hinterblieb ein helles Harz, welches dem oben beschriebenen, durch Erhitzen aus dem Phenolalkohol IV unmittelbar erhaltenen alkaliumlöslichen Anteil restlos glich. Wie aus diesem wurden in gleicher Weise auch hier neben einem gelben, amorphen Anteil die bei 175° schmelzenden Krystalle des trimeren Chinonmethids (VIII) erhalten, welches mit dem zuerst dargestellten keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

Verharzung von 2-Oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzylalkohol (V)

Di-(2-oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzyl)-äther
(VI; $R = C(CH_3)_3$, $R' = CH_3$)

50 g öliges Rohprodukt des Phenolalkohols V wurden 30 Minuten auf 155° erhitzt und anschließend in Petroläther gelöst. Die Lösung wurde zuerst mehrfach mit wäßriger, anschließend mit wäßrig-methanolischer Lauge ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden angesäuert und aufgearbeitet.

1. Auszug 6,0 g, OH-Zahl 462; 2. Auszug 8,5 g, OH-Zahl 288; alkaliumlöslicher Teil 25,2 g, OH-Zahl 171.

Der 1. Auszug blieb ölig. Der OH-Zahl nach enthielt er unter anderem noch unveränderten Phenolalkohol. Der 2. Aus-

zug erstarrte nach wochenlangem Stehen zu einem Krystallbrei, aus welchem der Äther (VI; $R=C(CH_3)_3$, $R'=CH_3$) isoliert werden konnte. Er schmolz, aus Essigester—Petroläther krystallisiert, bei 93° .

4,390 mg Subst.: 12,45 mg CO_2 , 3,76 mg H_2O .
 $C_{24}H_{34}O_3$ Ber. C 77,78 H 9,26 Gef. C 77,35 H 9,58

Di-(2-oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-phenyl)-methan (?)
 (VII; $R=C(CH_3)_3$, $R'=CH_3$)

Der alkaliunlösliche Teil aus obigem Versuch wurde im Vakuum destilliert. Hierbei trat Abspaltung von Wasser und Formaldehyd ein. Bei 14 mm destillierten 3 g gelbliches Öl unterhalb 200° über. Dieser Anteil wurde nicht näher untersucht. Die Hauptmenge ging zwischen 220 und 240° über. Es hinterblieben 10,0 g dunkles Harz.

Das Hauptdestillat krystallisierte aus Petroläther in Form von Nadeln, die bei 131° schmolzen. Es war in wäßrig-alkoholischer Lauge, nicht aber in wäßriger Lauge löslich. Die für diese Substanz erhaltenen Analysenwerte seien sowohl dem Methan- (VII) wie dem Äthankörper (IX) gegenübergestellt:

2,500, 4,030, 2,402 mg Subst.: 7,41, 12,02, 7,19 mg CO_2 , 2,14, 3,43, 2,00 mg H_2O .

$C_{23}H_{32}O_2$	Ber. C 81,12	H 9,48
$C_{24}H_{34}O_2$	„ „ 81,29	„ 9,67
	Gef. „ 80,80, 81,31, 81,64	„ 9,48, 9,52, 9,32

Acylierungsversuche. Die bei verschiedenen Präparaten gefundenen Hydroxylzahlen waren 199, 171, 179, 178, 186.

Nach mehrstündigem Kochen mit der 20-fachen Menge Essigsäureanhydrid wurde die Substanz unverändert zurück-erhalten. Bei einem Acetylierungsversuch unter den Bedingungen der Hydroxylzahl-Bestimmung wurde 1 g Substanz mit einem Gemisch von 1,2 g Essigsäureanhydrid und 4 g Pyridin 1 Stunde auf 100° erwärmt, dann bei dieser Temperatur das überschüssige Essigsäureanhydrid mit 1 ccm Wasser verseift und alles in Benzol-Sprit-Gemisch aufgenommen. Nach dem Neutralisieren der Essigsäure wurde mit Wasser gewaschen, das Pyridin durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure entfernt und der beim Eindampfen hinterbleibende Rückstand aus wäßrigem Methanol zur Krystallisation gebracht. Das

Acetylierungsprodukt wurde aus Methanol 4-mal umkrystallisiert und schmolz dann bei 106—108°. Die Analysenwerte dieses Präparates lagen zwischen denen eines Mono- und eines Diacetats des Methankörpers (VII).

4,490 mg Subst.: 12,75 mg CO₂, 3,55 mg H₂O.
 C₂₅H₃₄O₃ Ber. C 78,48 H 8,97 C₂₇H₃₆O₄ Ber. C 76,36 H 8,55
 Gef. „ 77,44 „ 8,84

Nach zweimaligem weiteren Krystallisieren dieses Präparates aus Petroläther erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 110 bis 112°, also noch um 4°.

Bei einer nach Schotten-Baumann durchgeführten Benzoylierung ergab sich ein Gemisch mehrerer Substanzen. Hieraus wurde durch abwechselndes Krystallisieren aus Petroläther und Methanol neben unveränderter Ausgangsubstanz ein gut krystallisierender Körper erhalten, welcher bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Methanol seinen Schmelzpunkt nur um 3° änderte. Die Analyse dieser bei 148° schmelzenden Verbindung läßt keine Einordnung als Mono- oder Dibenzolat zu.

4,960, 4,330 mg Subst.: 14,59, 12,76 mg CO₂, 3,59, 3,15 mg H₂O.
 — 0,2058 g Subst. in 20,767 g Benzol: $\Delta = 0,132^\circ$.
 Gef. C 80,20, 80,37 H 8,09, 8,13 Mol.-Gew. 380

Darstellung des Methan(?)-körpers durch Form-
 aldehyd-Kondensation in saurer Lösung. 8 g 4-Methyl-
 2-tert.-butyl-phenol wurden mit 3 g 30%igem Formaldehyd,
 8 ccm Alkohol und 2 ccm konz. Salzsäure 3 Stunden unter
 Rückfluß gekocht, ausgeäthert, gewaschen und eingedampft.
 Der fast 8 g wiegende Rückstand krystallisierte beim Anreiben
 mit Petroläther. Die Krystalle waren identisch mit der oben
 erhaltenen, bei 131° schmelzenden Substanz.

Aushärtung des Rohproduktes von V

50 g Rohprodukt von V wurden in gleicher Weise wie die
 anderen Phenolalkohole bis 235° erhitzt. Hierbei destillierten
 3 ccm formaldehydhaltiges Wasser und etwa 1 ccm Öl ab. Der
 45 g wiegende Rückstand wurde im Hochvakuum bei 1,5 mm
 destilliert:

1. Fraktion 107—120° 3,5 g; 2. Fraktion 120—140° 3,0 g;
 3. Fraktion 210—220° 19,0 g; 4. Fraktion 220—245° 4,5 g.
 Allmählich traten bei der Destillation Zersetzungserscheinungen

auf und der Druck stieg langsam bis gegen 10 mm an. Hierbei wurden als 5. Fraktion 6,0 g bis 280° erhalten. Rückstand 8,5 g.

Die 1. Fraktion war ölig; sie wurde nicht näher untersucht. Die 2. Fraktion erstarrte krystallin; sie bestand aus 4-Methyl-2-tert.-butyl-phenol. Die 3. Fraktion krystallisierte gleichfalls. Nach Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz sie bei 131° und gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem oben beschriebenen Methan(?)-Körper gleichen Schmelzpunkts. Die 4. und 5. Fraktion stellten zähe Harze dar, aus welchem keine Krystalle erhalten werden konnten. Sie wurden nicht näher untersucht.

Der Rückstand war ein braunschwarzes Harz, welches die Hydroxylzahl 136 aufwies und bei 100° schmolz.

0,2032, 0,3664 g Subst. in 18,909 g Benzol: $d = 0,086^\circ$, $0,154^\circ$.

Mol.-Gew. 632, 637.