

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

Studien auf dem Gebiete der Phenol- formaldehydharze

IV. Mitteilung:

Der Einfluß von Substituenten auf die Polymerisation von o-Chinonmethiden

Von Kurt Hultzsich

(Eingegangen am 26. Juni 1941)

Die beiden vorhergehenden Mitteilungen¹⁾ dieser Reihe haben die Wichtigkeit der polymeren o-Chinonmethide als Zwischenstufen bei der Härtung von Phenolformaldehydharzen nachgewiesen. In diesem Zusammenhang gewinnen die über diese Verbindungsklasse gefundenen Tatsachen ein besonderes Interesse. Daher seien einige Ergebnisse, die bisher über die Bildung von dimeren und trimeren Chinonmethiden vorliegen, in Folgendem zusammengestellt.

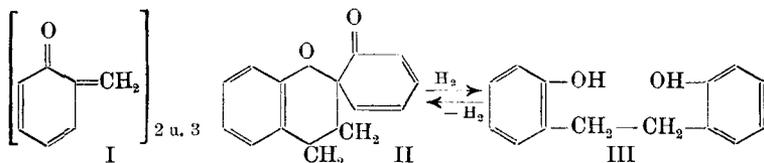
Bereits aus den Arbeiten von Th. Zincke²⁾, sowie K. Fries und Mitarbeitern³⁾ läßt sich ersehen, daß es sowohl di- wie trimere o-Chinonmethide (I) gibt. Die monomere Form konnte in Substanz nie gefaßt werden. Produkte, die ursprünglich für monomer gehalten wurden, erwiesen sich in späteren Arbeiten von Fries als dimer, nachdem Pummerer und

¹⁾ III. Mitteilung voranstehend, II. Mitteilung K. Hultzsich, Ber. dtseh. chem. Ges. 74, 898 (1941).

²⁾ Th. Zincke u. C. v. Hohorst, Liebigs Ann. Chem. 353, 357 (1907).

³⁾ K. Fries u. K. Kann, Liebigs Ann. Chem. 353, 335 (1907); K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 48 (1939); F. Struffmann, Dissertation Braunschweig 1925.

Cherbuliez⁴⁾ in ihnen bereits cyclische Chinoläther der allgemeinen Formel II vermutet hatten.



Die dimeren Verbindungen sind stark gelb gefärbt, da sie noch einen Chinonkern enthalten. Ihre Bildung aus den monomeren Bausteinen erfolgt offensichtlich durch eine Dien-Reaktion⁵⁾. Die Formel II erklärt besonders gut den Übergang in die Äthankörper durch Reduktion sowie deren Rückoxydation.

Die Konstitution der trimeren o-Chinonmethide ist noch nicht bekannt. Fries und Mitarbeiter³⁾ haben sie vergeblich zu klären versucht. Da die Chinonmethide nach den bisherigen Erfahrungen sehr leicht Dien-Additionen eingehen, kommt auch die trimere Form höchstwahrscheinlich nach diesem Bildungsprinzip zustande. Im Gegensatz zu den dimeren Produkten sind die trimeren o-Chinonmethide farblos; sie werden also wohl kein Chinon mehr enthalten.

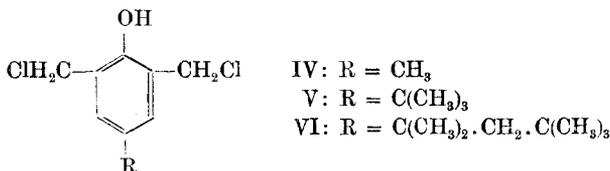
Auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden in der II. Mitteilung¹⁾ Zweifel darüber geäußert, ob diese farblosen, polymeren Chinonmethide tatsächlich trimer sind. So lagen die Werte in Benzol regelmäßig unter dem dreifachen Molekulargewicht von Chinonmethiden und in Dioxan noch tiefer. Auch in Campher nach Rast wurde nie der dreifache Wert gefunden, während er in Phenol einmal überschritten wurde. Aus allen Versuchsergebnissen läßt sich jedoch nunmehr der Eindruck gewinnen, daß diese Substanzen tatsächlich trimer sind, wie es Fries und Mitarbeiter für ihre entsprechenden o-Chinonmethide bereits feststellten.

⁴⁾ R. Pummerer u. E. Cherbuliez, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1392 (1919).

⁵⁾ Auch K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüdén nehmen in einer soeben erschienenen Arbeit die gleiche Bildungsweise an. Vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 929 (1941).

Die in den vorangehenden Arbeiten¹⁾ sowohl über die Pseudochloride wie unmittelbar aus den Phenolalkoholen bzw. deren Äthern durch Erhitzen erhaltenen Chinonmethide (I mit Substituenten in o- und p-Stellung zum Sauerstoffatom) waren ebenfalls teils dimer, teils trimer. Die Dimeren gaben sich durch ihre starke Eigenfärbung zu erkennen; in kristalliner Form konnten sie bisher noch nicht erhalten werden. An ihrem Vorliegen braucht indessen nicht gezweifelt zu werden. Von den Trimeren war außer dem o-Chinonmethid aus o-Mesitylalkohol (XVII)⁶⁾ die Verbindung XIV, welche den Cyclohexylrest in o-Stellung trägt, farblos und gut kristallisiert, während XV mit p-ständigem Cyclohexylrest ein schwach gelblich gefärbtes Pulver darstellte. Es ist vielleicht noch nicht vollständig rein trimer.

Zum weiteren Studium der polymeren o-Chinonmethide wurden nun aus p-substituierten Phenoldialkoholen entsprechende Dichloride (IV—VI) hergestellt und diese durch Schütteln mit Sodalösung in die polymeren Chinonmethide übergeführt. Folgende homologe Reihe wurde hierbei verwendet:



Aus IV wurde ausschließlich ein farbloses, gut kristallisiertes trimolekulares Chinonmethid (XVIII) erhalten, welches dem schon von Fries und Brandes⁷⁾ beschriebenen Körper (XVIII; Br statt Cl) entsprach. Auch V ergab ein solches trimeres Produkt (XIX), während das nahe verwandte Pseudochlorid aus 2-Methyl-4-tert.-butyl-phenol, wie in der vorhergehenden Mitteilung erwähnt, sich nur zu einem gelben Harz umsetzte, in dem nicht die geringste Menge eines trimeren Körpers nachgewiesen werden konnte. Sein Molekulargewicht ließ auf ein ziemlich reines dimeres Chinonmethid (IX) schließen. Das Pseudochlorid VI endlich führte zu einem gelben Harz XVI, aus welchem wie bei XV durch Umlösen aus heißem Methanol

⁶⁾ Die Ziffern beziehen sich auf die Tabelle S. 184/185.

⁷⁾ K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 75 (1939).

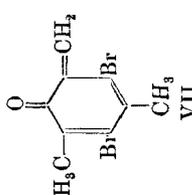
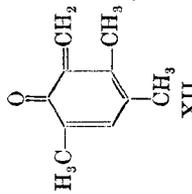
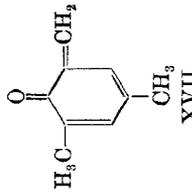
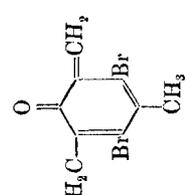
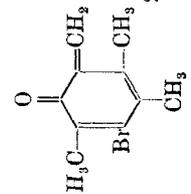
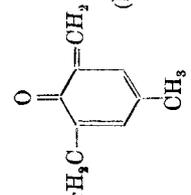
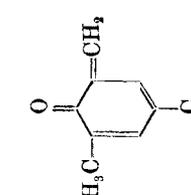
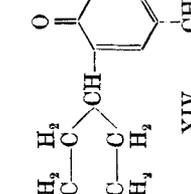
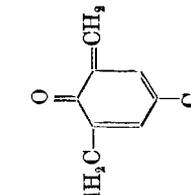
oder Äthylalkohol ein gelbliches, amorphes Pulver erhalten wurde. Dieses stellt wahrscheinlich ein trimeres *o*-Chinonmethid dar, worauf besonders seine geringe Löslichkeit in niederen Alkoholen hinweist. Durch weitere Reaktionen der noch vorhandenen Chlormethylgruppen, auf welche die zu hohen Werte des Molekulargewichts und der zu niedrige Chlorgehalt verschiedener Präparate deuten, ließ sich die ursprüngliche Molekülgröße nicht genau feststellen. Bisher konnte kein Reinigungsverfahren gefunden werden, welches zu einem einwandfrei einheitlichen Produkt führte.

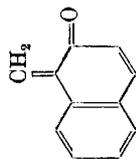
Es erhebt sich nunmehr die Frage, warum die monomeren *o*-Chinonmethide in einigen Fällen zur dimeren, in anderen Fällen zur trimeren Form oder auch zu Gemischen von beiden polymerisieren. Fries und Brandes³⁾ wiesen bereits darauf hin, daß die im Kern bromierten Pseudochloride und -bromide in die gelbe dimere Form (VII, VIII) übergehen, während die entsprechenden nicht bromierten Verbindungen das farblose trimere Polymerisationsprodukt (XVII, XVIII) bilden. Das von Pummerer und Cherbuliez⁴⁾ dargestellte Naphthochinonmethid (X) und sein Bromderivat (XI) sind auch nur in dimerer Form beobachtet worden. Schließlich geht aus einer Arbeit von Th. Zincke und v. Hohorst²⁾ hervor, daß das Pseudochlorid des *o*-Oxyisodurylalkohols (2-Oxy-2,5,6-trimethylbenzylalkohols) bei der Chinonmethidbildung beide Polymerisationsstufen lieferte (XII). Ebenso verhält sich das dazu gehörige kernbromierte Derivat (XIII). Hieraus ziehe ich den Schluß, daß eine stärkere Belastung des Phenolkerns durch Substituenten die dimere Stufe der Polymerisation der Chinonmethide mindestens teilweise bevorzugen läßt. Die beigegebene Übersicht faßt die Tatsachen dieser und der vorangehenden Arbeit mit den Befunden der Arbeiten von Zincke, Fries, Pummerer und Mitarbeitern zusammen und stellt den Beweis für diese Schlußfolgerung dar.

Die Art und Weise, wie die Chinonmethide polymerisieren, ist für die Phenolharzchemie von großer Wichtigkeit. Die Untersuchungen werden deshalb weitergeführt, wobei vor allem auch die Konstitutionsaufklärung der trimeren Körper angestrebt

³⁾ K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 57 (1939).

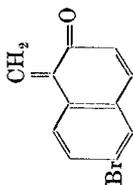
Übersicht über die bisher bekannten di- und trimeren o-Chinonmethide

Dimere Form	Gemisch beider Formen dimer — trimer	Trimere Form
<p>gelb, kryst. Schmp. 168°⁵⁾</p>  <p>VII</p>	<p>gelb, kryst. Schmp. 128—129°¹⁴⁾</p>  <p>XII</p>	<p>weiß, kryst. Schmp. 200°¹⁰⁾</p>  <p>XVII</p>
<p>gelb, kryst. Schmp. 194°¹⁰⁾</p>  <p>VIII</p>	<p>gelb, kryst. Schmp. 155°¹⁵⁾</p>  <p>XIII</p>	<p>weiß, kryst. Schmp. (Br) 167°²¹⁾ Schmp. (Cl) 163°</p>  <p>XVIII</p>
<p>orange, amorph¹¹⁾</p>  <p>IX</p>	<p>gelb, amorph¹⁷⁾</p>  <p>XIV</p>	<p>weiß, kryst. Schmp. 175°²²⁾</p>  <p>XIX</p>



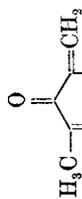
gelb,
kryst.
Schmp.
143°¹²⁾

X



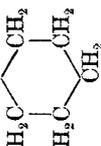
gelb,
kryst.
Schmp.
177°¹³⁾

XI

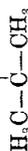
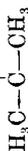


gelb,
amorph¹⁵⁾

gelblich,
weiß,
amorph¹⁵⁾



XV



XVI

gelb, amorph enthält wahrscheinlich
beide Formen¹⁶⁾

XVI

⁹⁾ Fries u. Kann, Liebigs. Ann. Chem. 353, 348 (1907).

¹⁰⁾ Fries u. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 76 (1939).

¹¹⁾ K. Hultsch, J. prakt. Chem. (2) 159, 172 (1941).

¹²⁾ Pummerer u. Cherbuliez, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1997 (1919).

¹³⁾ Ebenda, S. 1399.

¹⁴⁾ Zincke u. v. Hohenst, Liebigs Ann. Chem. 353, 369 (1907).

¹⁵⁾ Ebenda, S. 375.

¹⁶⁾ Ebenda, S. 376.

¹⁷⁾ K. Hultsch, J. prakt. Chem. (2) 159, 173 (1941).

¹⁸⁾ Ebenda S. 168.

¹⁹⁾ Diese Mitteilung S. 187.

²⁰⁾ Fries u. Mitarb., vgl. Ann. 3. K. Hultsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 903 (1941); H. v. Euler, E. Adler u. J. O. Cedwall, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 14, Nr. 14, 14 (1941).

²¹⁾ Mit Br: vgl. Anm. 7. Mit Cl: diese Mitteilung S. 187.

²²⁾ Diese Mitteilung S. 187.

wird. Die harzigen, dimeren Chinonmethide bedürfen ebenfalls noch einer weiteren Untersuchung. Schließlich sind die Arbeiten auch auf p-Chinonmethide auszudehnen, welche, wie Vorversuche zeigten, beim Erhitzen von p-Oxybenzylalkoholen auftreten.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung der Phenoldialkohole

Die Phenoldialkohole wurden in bekannter Weise durch mehrtägige Einwirkung von 2 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Phenol und 1 Mol Lauge bei Zimmertemperatur gewonnen. Folgende Dialkohole, die in der Literatur bereits beschrieben sind, wurden hergestellt:

- p-Kresol-dialkohol, Schmp. 133—134° ²³⁾
- p-tert.-Butylphenol-dialkohol, Schmp. 74—75° ²⁴⁾
- p-Diisobutylphenol-dialkohol, Schmp. 71—72° ²⁵⁾

Darstellung der Dichloride IV—VI

Ein Teil Phenoldialkohol wurde jeweils in zwei Teilen Eisessig suspendiert und unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Phenolalkohole gingen schnell in Lösung. Bei IV schied sich das Dichlorid nach einiger Zeit krystallin ab. Es wurde auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Dichloride V und VI krystallisierten aus Eisessig nicht aus; sie wurden mit Wasser gefällt, abgesaugt, getrocknet und umkrystallisiert, 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol (IV) mit Schmp. 87° ²⁶⁾ zeigte die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

2,6-Dichlormethyl-4-tert.-butylphenol (V) krystallisierte aus Petroläther in Form von Nadeln vom Schmp. 68°.

42,8 mg Subst.: 50,0 mg AgCl, 3,38 ccm n/10-AgNO₃ ²⁷⁾.

C₁₄H₁₆OCl₂ Ber. Cl 28,70 Gef. Cl 28,90 (grav.), 28,00 (titr.)

²³⁾ K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2532 (1907).

²⁴⁾ F. Hanus u. E. Fuchs, J. prakt. Chem. [2] **153**, 332 (1939).

²⁵⁾ J. B. Niederl, Ind. Enging. Chem., ind. Edit. **30**, 1272 (1938), gibt als Schmp. 70° an.

²⁶⁾ Fries u. Brandes, Liebigs Ann. Chem. **542**, 74 (1939).

²⁷⁾ Ausführung der Halogenbestimmungen vgl. voranstehende Arbeit, Ann. **23**.

2,6-Dichlormethyl-4-diisobutylphenol (VI) wurde aus Petroläther in nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 87° erhalten.

36,0 mg Subst.: 34,6 mg AgCl, 2,41 ccm n/10-AgNO₃.

C₁₆H₂₄OCl₂ Ber. Cl 23,40 Gef. Cl 23,77 (grav.), 23,74 (titr.)

Darstellung der polymeren Chinonmethide XVIII, XIX und XVI

Trimeres 5-Methyl-3-chlormethyl-2-chinonmethid (XVIII)

Beim Schütteln der ätherischen Lösung von IV mit Soda-lösung trat starke Gelbfärbung auf, die bald wieder verblaßte. Nach kurzer Zeit begann sich das trimere Chinonmethid XVIII als farblose Krystallmasse abzuscheiden. Meist wurde eine 70%-ige Ausbeute erzielt. Beim Umkrystallisieren aus Essig-ester ergaben sich derbe Krystalle vom Schmp. 163°.

75,2 mg Subst.: 64,0 mg AgCl, 4,51 ccm n/10-AgNO₃. — 0,0340, 0,1192 g Subst. in 19,334 g Benzol: $\Delta = 0,020^\circ, 0,070^\circ$.

(C₉H₉OCl)₃ Ber. Cl 21,04 Mol.-Gew. 505,6
Gef. „ 21,05 (grav.), 21,26 (titr.) Mol.-Gew. 446, 446.

Trimeres 3-Chlormethyl-5-tert.-butyl-2-chinonmethid (XIX)

In gleicher Weise wurde aus V das trimere o-Chinonmethid erhalten, welches aus Essigester nadelförmig krystallisierte und bei 175° schmolz; z. B. wurden aus 10 g p-tert.-Butylphenoldialkohol 7,4 g XIX erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 75%.

56,9 mg Subst.: 38,8 mg AgCl, 2,70 ccm n/10-AgNO₃. — 0,0692 g Subst. in 19,570 g Benzol: $\Delta = 0,037^\circ$.

(C₁₂H₁₅OCl)₃ Ber. Cl 16,84 Mol.-Gew. 631,7
Gef. „ 16,90 (grav.), 16,85 (titr.) Mol.-Gew. 486

Polymeres 3-Chlormethyl-5-diisobutyl-2-chinonmethid (XVI)

Beim Durchschütteln der ätherischen Lösung des Dichlorids VI mit Sodalösung trat ebenfalls starke Gelbfärbung auf, welche jedoch weitgehend bestehen blieb. Nachdem bei weiterem Schütteln mit Sodalösung keine Kohlendioxydentwicklung mehr stattfand, wurde eine Probe der ätherischen Lösung mit 2 n-Natronlauge ausgeschüttelt und hierbei festgestellt, daß keine alkalijunlöslichen Anteile entstanden waren. Der Hauptteil

der Lösung wurde eingedampft und bildete ein gelbes Harz, dessen Chlorgehalt jedoch nur etwa 80% des errechneten betrug (Rohprodukt).

Dieses Harz löste sich ziemlich leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln. Nur in Methyl- und Äthylalkohol war es sehr schwer löslich. Nach mehrfachem Umlösen aus heißem Alkohol wurde ein gelblich-weißes, amorphes Pulver erhalten, dessen Molekulargewicht jedoch höher lag, als sich für ein trimeres Chinonmethid berechnet (Präparat A).

Die Darstellung des polymeren Chinonmethids wurde wiederholt und dieses Produkt dadurch gereinigt, daß es zunächst mehrmals in Eisessig gelöst und mit Methanol daraus wieder gefällt wurde. Schließlich wurde es noch einige Male aus warmem Methanol umgelöst. Es ergab sich abermals ein gelblicher, amorpher Körper, dessen Molekulargewicht fast das Doppelte, dessen Chlorgehalt dagegen nur zwei Drittel des für den trimeren Körper errechneten betrug (Präparat B).

108,2 mg Rohprodukt: 45,8 mg AgCl, 3,06 ccm n/10-AgNO₃. — 0,0659 g Präp. A in 17,466 g Benzol: $\Delta = 0,018^\circ$. — 70,0 mg Präp. B: 25,6 mg AgCl, 1,76 ccm n/10-AgNO₃. — 0,1864 g Präp. II in 20,767 g Benzol: $\Delta = 0,030^\circ$.

C₁₈H₂₈OCl Ber. Cl 13,30 Mol.-Gew. 266,6
Rohprodukt Gef. „ 10,47 (grav.), 10,03 (titr.)

Präp. A Gef. Mol.-Gew. 1065

Präp. B Gef. Cl 9,04 (grav.), 8,94 (titr.) Mol.-Gew. 1515.