

Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Zur Kenntnis der Phenol-Formaldehydharze-Resole: Acetylierung von Phenolalkoholen

Von R. Barthel

(Eingegangen am 23. Juni 1942)

Durch die namentlich in der letzten Zeit veröffentlichten zahlreichen Arbeiten insbesondere von v. Euler und Mitarb.¹⁾, Zinke und Mitarb.²⁾ und anderen ist die ältere Auffassung, wie sie insbesondere von Megson, Koebner und Houwink vertreten wurde³⁾, daß Resole ebenso wie die durch saure Kondensation erhältlichen Novolakharze aus Verbindungen vom Typ des Dioxydiphenylmethans und der entsprechenden länger-kettigen (höhermolekularen) Verbindungen zusammengesetzt seien, mit dem einzigen Unterschied natürlich, daß Resole außerdem noch reaktionsfähige CH_2OH -Gruppen enthalten, dahin berichtigt worden, daß auch, oft sogar bevorzugt, Verbindungen vom Typ des Dioxydibenzyläthers beim Aufbau von Resolharzen beteiligt sind; außerdem Verbindungen, die sich vom „Chinonmethid“ ableiten, wie dies insbesondere durch die Arbeiten von Hultzs⁴⁾ nahegelegt wird. Allen diesen Arbeiten ist mehr oder weniger gemeinsam, daß vermutlich wegen der nur zu bekannten Schwierigkeiten, aus alkalisch kondensierten Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, die aus Phenol selbst (und gleiches gilt für m-Kresol bzw. m-Kresolhaltige Mischungen von techn. Kresol), nennenswerte Mengen

1) Letzte Arbeiten vgl. C. 1942, I, 2589 f.

2) Letzte Arbeiten vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 151 f (1942).

3) Betr. Zusammenstellung der älteren Lit. vgl. R. Barthel, „Zur Kenntnis der Phenol-Formaldehydharze“, Diss. Leipzig 1936.

4) Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 898 f (1941).

an definierten Einzelindividuen zu isolieren, die diesbezüglichen Arbeiten mit solchen Phenolen als Ausgangskomponenten durchgeführt worden sind, die infolge Substitution von zur phenolischen OH-Gruppe o- bzw. p-ständigen Wasserstoffatomen durch Methylgruppen, Halogen usw. eine abgeschwächte Reaktionsfähigkeit zeigen. Ob und in welchem Umfange die an solchen „Modellen“ gewonnenen Erfahrungen auf die entsprechenden aus Phenol selbst erhältlichen Kondensationsprodukte übertragbar sind, ist nicht entschieden; für ihre systematische Untersuchung hinsichtlich Zusammensetzung und Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperatur (Härtung) dürfte sich der Verschluß der phenolischen OH-Gruppen durch Verätherung bzw. Veresterung empfehlen, da hierdurch bekanntlich eine verhältnismäßig weitgehende thermische Stabilität der Produkte erzielt wird. Um, nach Möglichkeit, eine Trennung von einzelnen darin enthaltenen Bestandteilen durch — Destillation — zu erreichen, wird man in erster Linie dafür die Methylierung bzw. Acetylierung heranziehen. Erstere verläuft, soweit bisher geprüft, sowohl mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung als auch mit Diazomethan ziemlich träge und unvollständig, wenigstens solange man bei Raumtemperatur arbeitet. Über die Methylierung von Phenolalkoholgemischen (aus Phenol erhalten) und anschließende Oxydation hat K. H. Meyer¹⁾ ohne nähere Angaben kurz berichtet. Um prinzipiell festzustellen, ob die Acetylierung von Phenolalkoholen für eine evtl. Trennung von Phenolalkoholgemischen, d. h. für eine Charakterisierung auch von technischen Resolen in Betracht kommt, wurden zunächst aus verschiedenen Phenolalkoholen durch Behandlung mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Wärme (durchweg 3-stündiges Kochen ohne Zusätze mit anschließendem Abdestillieren von unverbrauchtem Anhydrid usw.) die vollständig acetylierten Produkte hergestellt. Unter den angewandten Bedingungen tritt eine nennenswerte „Verharzung“ der Phenolalkohole, wie sie erstmals vor langen Jahren von Beilstein und Seelheim²⁾ am Beispiel des Saligenins beobachtet wurde, nicht ein. Weiter wurden einzelne Phenolalkohole im Gemisch mit Phenol der gemeinsamen Acetylierung unterworfen und

¹⁾ Transact. Faraday Soc. 32, 347.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 117, 87 (1861).

anschließend die acetylierten Produkte durch Destillation getrennt. Schließlich wurde ein durch kurzes Erhitzen von p-Kresolmonoalkohol erhaltenes „Harz“ nach erfolgter Acetylierung aufgetrennt.

1. Diacetat aus Saligenin (o-Oxybenzylalkohol), $Sdp_{1\text{ mm}} = 103$ bis 104° , farblose Flüssigkeit.

4,936 mg Subst.: 11,445 mg CO_2 , 2,580 mg H_2O .

$C_{11}H_{12}O_4$ Ber. C 63,43 H 5,79 Gef. C 63,25 H 5,85

0,3674 g „Acetat“ verbrauchten kalt verseift 7,2 ccm 0,5 n-KOH (in Methanol), ber. 7,07 ccm.

Das 4-Acetoxy-benzylacetat¹⁾ ist bekannt ($Sdp_{11\text{ mm}} = 155-157^\circ$), aber auf anderem Wege erhalten worden.

2. Diacetat aus p-Kresolmonoalkohol, $Sdp_{1\text{ mm}} = 122-123^\circ$, farblose Flüssigkeit.

4,942 mg Subst.: 11,700 mg CO_2 , 2,810 mg H_2O .

$C_{12}H_{14}O_4$ Ber. C 64,83 H 6,35 Gef. C 64,60 H 6,36

0,1272 g „Acetat“ verbrauchten zur (kalten) Verseifung 2,3 ccm 0,5 n-KOH (in Methanol) ber. 2,29 ccm.

3. Triacetat aus p-Kresoldialkohol, farblose, ziemlich viscosc Flüssigkeit²⁾, $Sdp_{1\text{ mm}} = 157-158^\circ$.

5,527 mg Subst.: 12,360 mg CO_2 , 3,010 mg H_2O .

$C_{16}H_{18}O_6$ Ber. C 61,19 H 6,17 Gef. C 61,02 H 6,10

0,8902 g „Acetat“ verbrauchten kalt verseift 18,2 ccm 0,5 n-KOH (in Methanol), ber. 18,16 ccm.

Bei der Verseifung von p-Kresoldialkoholtriacetat mit 1,0 n-wäßriger KOH bei Raumtemperatur wird übrigens nur zum Teil p-Kresoldialkohol zurückgebildet, zum größeren Teil entstehen dabei andere offenbar höhermolekulare Produkte, möglicherweise (mit Vorbehalt) Verbindungen, in denen die Phenolreste durch Äthersauerstoff gebunden sind, wobei erstere noch reaktionsfähige CH_2OH -Gruppen enthalten.

4. Saligenin (= o-Oxybenzylalkohol) und Phenol (je 0,01 Mol) wurden in der angegebenen Weise mit Essigsäureanhydrid (35 ccm) umgesetzt. Durch Destillation wurden (unter Berücksichtigung der bei den angewandten kleinen Mengen unvermeidlichen Verluste) annähernd die erwarteten Mengen an Acetylphenol einerseits und o-Acetoxybenzylacetat andererseits erhalten.

5. 4,2 g p-Kresoldialkohol und 4,7 g Phenol (Molverhältnis 1:2) wurden mit 150 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert. Durch Destillation

¹⁾ Beilstein VI. 1. Erg.-Bd., S. 440.

²⁾ DRP. 395704, dort ist angegeben $Sdp.$ bei 12 mm = 212° .

wurden erhalten 50 % der zu erwartenden Menge an Acetylphenol = 3,4 g vom Sdp._{1 mm} = 50—51° (der Rest ging infolge ungenügender Kühlung verloren) und 90 % der theoretisch zu erwartenden Menge an p-Kresoldialkoholtriacetat = 6,6 g von den angegebenen Eigenschaften. Kolbenrückstand geringfügig.

6. p-Kresolmonoalkohol wurde kurze Zeit auf etwa 150° (Innentemperatur) erhitzt. Das gebildete „Harz“ wurde in wenig Äther aufgenommen, dann acetyliert. Neben wenig p-Kresolmonoalkoholdiacetat und einem bisher nicht untersuchten Destillationsrückstand wurde ein Acetylprodukt erhalten, das nach Verseifung den kürzlich von v. Euler und Mitarbeitern¹⁾ beschriebenen Bis-(2-oxy-5-methylbenzyl)-äther vom Schmp. 101—102° lieferte, der bereits früher von N. J. L. Megson und W. A. Wood²⁾ erhalten wurde, aber fälschlich für 3-Oxy-methyl-2,2'-oxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan gehalten worden war. Gibt mit FeCl₃ keine Blaufärbung.

5,073 mg Subst.: 13,830 mg CO₂, 3,270 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₃ Ber. C 74,38 H 7,03 Gef. C 74,38 H 7,21

Die Versuche werden in dem eingangs bezeichneten Umfange fortgesetzt.

¹⁾ C. 1942, I, 2589.

²⁾ C. 1938, I, 442; Nature (London) 140, 642/643 (1937).