

Studien über Phenoplaste.

(I. Mitteilung: Addition von Äthylenoxyd durch Phenole.)

Von

B. Becker und E. Barthell.

(Eingelangt am 17. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd treten primär Phenolalkohole auf, die in Gegenwart von Alkali zu den härtbaren Resolen führen. Nach *H. v. Euler*¹ geht die Kondensation von den Methylolgruppen der Phenolalkohole aus, während die phenolischen Hydroxylgruppen an der Bildung und Härtung der Resole nicht unmittelbar beteiligt sein dürften.

Diese Feststellungen veranlaßten uns zu untersuchen, in welcher Weise die Härtung und die physikalischen Eigenschaften der Phenoplaste durch Umsetzungen an den phenolischen Hydroxylgruppen der Phenolalkohole und der Resole beeinflußt werden könnten.

Für die Durchführung der Versuche waren uns hinsichtlich der Wahl geeigneter Substanzen und der Versuchsbedingungen wegen der labilen Konstitution der Resole und der Phenolalkohole enge Grenzen gesetzt. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, war es vor allem notwendig, die Umsetzungen bei niedriger Temperatur und in alkalischer Lösung vorzunehmen.

Ein Mittel, das diesen Bedingungen entsprach, fanden wir in Äthylenoxyd, das nach unseren Beobachtungen mit Resolen in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur unter beachtlicher Wärmetönung reagiert, wobei sich die ursprünglich klare Lösung des Resols rasch trübt und in Schichten absetzt. Da diese Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd auch nicht umgesetztes Phenol enthielten, prüften wir zunächst an Modellversuchen das Verhalten von Äthylenoxyd gegenüber Phenolen.

Nach den Vorschriften der Literatur führt die Umsetzung von Phenol mit Äthylenoxyd zu Phenylglykoläther (I), wofür man äquivalente

¹ Z. angew. Chem. **54**, 458 (1941).

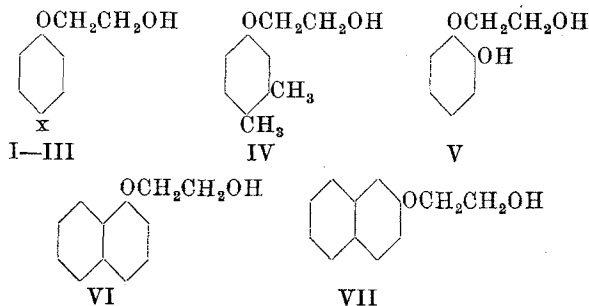
Mengen der beiden Komponenten entweder im Einschlußrohr auf 150°², oder in Gegenwart von 95%igem Alkohol und Natriumäthylat auf 70°³, bzw. in Gegenwart von Alkalipulver auf 160°⁴ erhitzt. Diese Vorschriften arbeiten in Abwesenheit von Wasser und bei höheren Temperaturen.

Unter den von uns gewählten Bedingungen: niedrige Temperaturen, wäßrige Lösung und Anwesenheit von Alkali, war daher die Bildung von Äthern nicht ohne weiteres zu erwarten. Wie jedoch weiter unten beschrieben, gelang uns die Herstellung der Glykoläther verschiedener Phenole auch unter diesen Voraussetzungen, z. T. in fast quantitativer Ausbeute.

Das Phenol wird in Alkali gelöst, die wäßrige Lösung unter den Siedepunkt des Äthylenoxyds abgekühlt und mit einem geringen Überschuß an gekühltem Äthylenoxyd versetzt. Nachdem die Raumtemperatur erreicht ist, steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches — besonders gegen das Ende der Umsetzung — rasch an, zuweilen bis auf über 90°. Die zwischen 35° und 50° auftretende Trübung der anfangs klaren Lösung des Phenolats zeigt den Beginn der Ätherbildung an. Am Schluß der Umsetzung setzt sich der Äther in der Regel zu Boden. Durch Abtrennen und Ausschütteln der alkalischen Lösung gewinnt man den Rohäther, der durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigt wird.

Nach diesem Verfahren, welches gegenüber den bisher bekannten den Vorteil der einfacheren Ausführung besitzt, stellten wir nachstehende Verbindungen her:

- α -Oxy- β -phenoxy-äthan (I), — X = H,
 α -Oxy- β -(4-chlorphenoxy)-äthan (II), — X = Cl,
 α -Oxy- β -(4-methylphenoxy)-äthan (III), — X = CH₃,
 α -Oxy- β -(3,4-dimethylphenoxy)-äthan (IV),
 α -Oxy- β -(2-oxyphenoxy)-äthan (V),
 α -Oxy- β -(1-naphthoxy)-äthan (VI),
 α -Oxy- β -(2-naphthoxy)-äthan (VII).



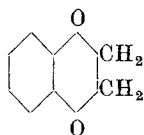
² Roithner, Mh. Chem. 15, 674, 678 (1894).

³ Boyd und Marle, J. chem. Soc. London 105, 2117 (1914).

⁴ Schweiz. P. 208 286, Kl. 36 q.

Weitere Phenolhomologen, wie z. B. Isopropyl- und Isobutylphenol, bzw. -kresol, ließen sich in gleicher Weise in die entsprechenden Äther überführen.

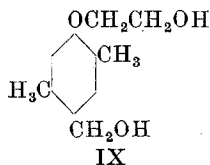
Bei einigen substituierten Phenolen beobachteten wir eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit. So tritt bei Tribromphenol keine Ätherbildung ein. Bei Brenzkatechin wird nur eine Hydroxylgruppe veräthert (V), da nur ein Hydroxylwasserstoff dissoziiert ist⁵. Aus diesem Äther erhielten wir durch Wasserabspaltung das Äthylen-o-phenylen-dioxyd (VIII), dessen Darstellung in der Literatur auf eine andere Weise beschrieben ist.



VIII

Das oben beschriebene Verhalten der Resole bei der Einwirkung von Äthylenoxyd ist, wie die vorstehenden Versuche zeigen, auf die Anwesenheit phenolischer Hydroxylgruppen zurückzuführen, mindestens aber auf die der Hydroxylgruppen der Oxybenzole, welche in den Resolen enthalten waren. Daher war noch das Verhalten der reaktionsfähigen Stellen der Phenolalkohole und der Resole selbst gegenüber Äthylenoxyd aufzuklären.

In einer zweiten Mitteilung wird gezeigt, daß auch die Phenolalkohole in die entsprechenden Äther übergeführt werden können, wobei die Methylolgruppe nicht in Reaktion tritt. So konnten wir neben anderen, bisher nicht beschriebenen Verbindungen aus p-Xylenolalkohol das härtbare α -Oxy- β -(2,5,-dimethyl,-4-methylolphenoxy)-äthan darstellen (IX), aus dem wir durch Erhitzen auf 190 bis 200° unter Verlust von Wasser und Formaldehyd das entsprechende Diphenylmethanderivat (X) erhielten. Hierdurch konnte der Beweis für die Härtbarkeit der von uns dargestellten Äther erbracht werden.

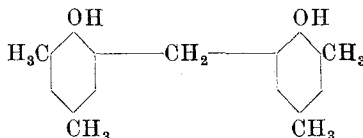
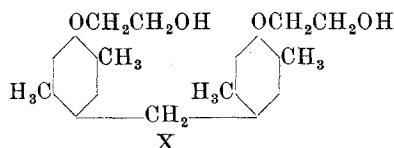


IX

Andererseits war zu dem Verhalten der Resole gegenüber Äthylenoxyd eine weitere Analogie durch die Reaktionsfähigkeit, welche wir an dem Di-as-m-Xylenylmethan (XI) beobachten konnten, gegeben. Diese Sub-

⁵ Thiel und Roemer, Z. physik. Chem. **63**, 732 (1908). — Hantzsch, Z. phys. Chem. **48**, 318 (1904).

stanz reagiert nämlich unter den gleichen äußeren Erscheinungen wie die hier beschriebenen Oxybenzole und Phenolalkohole mit Äthylenoxyd.



Experimenteller Teil.

1. α -Oxy- β -phenoxy-äthan (I).

140 g Phenol wurden in 400 g NaOH ($d = 1,4$) und 100 g Wasser gelöst und mit 75 g vorher abgekühltem Äthylenoxyd versetzt. Das Gemisch nahm langsam die Raumtemperatur an, worauf sich die Temperatur innerhalb 45 Minuten auf 72° erhöhte. Verluste von Äthylenoxyd durch Verdampfen wurden nicht beobachtet. Die anfangs klare Lösung trübte sich bei 30° und trennte sich bei weiterem Temperaturanstieg in zwei Schichten. Das ausgeschiedene Öl wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung ausgeäthert. Das gewonnene Produkt wurde im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 137° und 25 mm Hg über. Ausbeute: 81 g (39% d. Th.).

Ber. C 69,58, H 7,25 Gef. C 69,26, H 7,50.

Die Substanz gibt mit FeCl_3 keine Farbreaktion und mit Bleiacetat keine Fällung. In Wasser ist sie unlöslich, wird aber von den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht gelöst. Entgegen den Angaben von *Roithner*² ist sie in konz. KOH nicht löslich. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde der Ester erhalten. Er destillierte unter normalem Druck bei 243° . Die Verseifungszahl zeigte einen Acetylrest an:

0,2155 g Subst.: verbr. 68,5 mg KOH Ber. 66,0 mg KOH.

2. α -Oxy- β -(4-chlorphenoxy)-äthan (II).

128 g p-Chlorphenol wurden in 700 g NaOH ($d = 1,295$) gelöst und, wie vorher beschrieben, mit 66 g Äthylenoxyd versetzt. Temperaturanstieg auf 65° innerhalb einer Stunde, Aufarbeitung wie bei 1. Das α -Oxy- β -(4-chlorphenoxy)-äthan siedet bei 174° und 25 mm Hg. Die Substanz zeigt ähnliche Eigenschaften wie I. Ausbeute: 25 g (14,5% d. Th.).

Benzolderivat: 20 g II wurden mit einer Mischung von 16,5 g Benzoylchlorid und 100 g Pyridin behandelt. Das Reaktionsgemisch

wurde in 1000 ccm einer gesättigten, eisgekühlten Kochsalzlösung eingerührt, wobei sich der Ester in weißen Kristallen abschied. Schmp. 64,° nach Umkristallisieren aus Aceton. Durch Verseifung wurde die Anwesenheit eines Benzoylrestes bestätigt:

0,2111 g Subst.: verbr. 42,5 mg KOH, ber. 42,7 mg KOH.

3. α -Oxy- β -(4-methylphenoxy)-äthan (III).

200 g p-Kresol wurden in 300 g NaOH ($d = 1,4$) und 100 ccm Wasser gelöst, bei zirka 8° mit 100 g Äthylenoxyd versetzt und wie oben aufgearbeitet. Temperaturanstieg auf 70°. Sp. 142° bei 22 mm Hg. Schmp. 45°. Ausbeute: 138 g (49% d. Th.).

Ber. C 71,00, H 7,90 Gef. C 70,87, H 7,94.

4. α -Oxy- β -(1,2-dimethylphenoxy)-äthan (IV).

20 g 1,2-Dimethyl-4-oxy-benzol wurden in 174 g NaOH ($d = 1,055$) gelöst und wie üblich, mit 12 g Äthylenoxyd versetzt. Die Temperatur stieg innerhalb von 4 Stunden auf 56°. Das nach der Aufarbeitung gewonnene gelbe Öl wurde durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Sp. 165° bis 166° bei 28 mm Hg. Ausbeute: 23,5 g (86% d. Th.).

Ber. C 72,25, H 8,44 Gef. C 72,11, H 8,29.

Die Aufspaltung des Äthers mit rauchender Bromwasserstoffsäure ergab 1,2-Dimethyl-4-oxy-benzol und 1,2-Dibromäthan: 1 g IV wurde mit 5 g HBr ($d = 1,7$) 1 Stunde in einer Schliftapparat unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt und nach Neutralisation mit Kaliumkarbonat ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde getrocknet und in einem Ölbad fraktioniert. Bei 130° bis 132° ging Dibromäthan, bei 224° bis 225° destillierte das 1,2-Dimethyl-4-oxy-benzol über, welches nach dem Erkalten erstarrte und nach Umkristallisieren aus Essigester einen Schmp. 63,5° hatte.

5. α -Oxy- β -(2-oxy-phenoxy)-äthan (V).

33 g Brenzkatechin wurden in 160 ccm Wasser gelöst, auf 8° gekühlt und mit 10 g Äthylenoxyd von gleicher Temperatur versetzt. Unter mäßigem Rühren wurden 7 g NaOH ($d = 1,5$) tropfenweise zugegeben. Die Temperatur stieg in 10 Stunden auf 45°. Bei der Neutralisation mit verdünnter HCl schied sich ein dunkelbraunes Öl ab, welches im Vakuum bei 218° bis 219° und 25 mm Hg fraktioniert wurde. Nach mehrfachem Umkristallisieren des zu einer weißen Masse erstarrten Destillates aus Chloroform hatte es einen Schmp. 98°. Ausbeute: 6,8 g (14,7% d. Th.).

Ber. C 62,35, H 6,90 Gef. C 62,21, H 6,82.

Der p-Toluolsulfosäureester wurde erhalten durch einstündiges Schütteln von 2 g V in 32 g NaOH ($d = 1,045$) und 5 g p-Toluolsulfo-

chlorid in 4,5 ccm Benzol. Die benzolische Lösung wurde hierauf abgetrennt, getrocknet, filtriert und mit Petroläther gefällt. Der abgesaugte Niederschlag (2,1 g) zeigte nach mehrfachem Umkristallisieren aus Xylol einen Schmp. 79° bis 80°. Die Verseifung ergab:

0,2333 g Subst. verbr. 42,9 mg KOH, ber. 41,8 mg KOH.

Äthylen-o-phenylendioxyd: 6 g V wurden mit 4 g P_2O_5 destilliert, das nach neuerlicher Destillation und Fraktionierung im Vakuum erhaltene klare, flüssige VIII besitzt den Sp. 214°. Ausbeute: 3,3 g.

Ber. C 70,55, H 5,92 Gef. C 70,39, H 5,94.

6. α -Oxy- β -(1-naphthoxy)-äthan (VI).

50 g α -Naphthol, gelöst in 120 g NaOH ($d = 1,220$), wurden mit 20 g Äthylenoxyd unter 8° versetzt. Innerhalb einer Stunde stieg die Temperatur auf 89°. Nach Neutralisation mit verdünnter Salzsäure wurde das ausgefallene Reaktionsgemisch wie bei den früheren Versuchen beschrieben, aufgearbeitet und das Rohprodukt fraktioniert. VI ging bei 315° und 760 mm Hg über. Ausbeute: 62 g (95,5% d. Th.).

Ber. C 76,50, H 6,39 Gef. C 76,38, H 6,42.

7. α -Oxy- β -(2-naphthoxy)-äthan (VII).

50 g β -Naphthol wurden in 170 g NaOH ($d = 1,35$) gelöst und mit 20 g Äthylenoxyd wie oben versetzt und aufgearbeitet. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzin hatte VII den Schmp. 64°. Ausbeute: 63,5 g (97,8% d. Th.).

Ber. C 76,50, H 6,39 Gef. C 76,61, H 6,48.