

Über die Kondensation von Phenolpseudohalogeniden mit Phenolen.

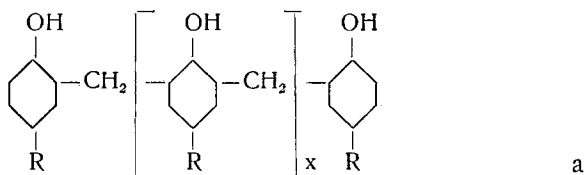
Von E. Ziegler.

Bearbeitet mit I. Hontschik und L. Milowiz.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946.)*

Nach den Untersuchungen *M. Koebners*¹ sind die auf dem Wege der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd darstellbaren „Novolake“ Gemische von Mehrkernverbindungen, die dem Typus a entsprechen.



Bei ihrer Bildung spielen, den bisherigen Anschauungen gemäß, als Zwischenprodukte Phenolalkohole^{2,3} eine Rolle. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß sie unter dem Einfluß von Säuren verharzen, bzw. in Gegenwart von Säuren und Phenolen zu Verbindungen der allgemeinen Formel a kondensierbar sind. Auf die letztgenannte Art baute *Koebner*, vom p-Kresol ausgehend, einige Mehrkernverbindungen (a, $x = 0 - 5$, $R = CH_3$) auf. Dieser von *Koebner* eingeschlagene Weg ist zwar zur Synthese von Zwei- und Dreikernverbindungen gut brauchbar, bereitet aber bei der Darstellung höherkerniger Verbindungen Schwierigkeiten⁴. Da der eine von uns beabsichtigt, Modellversuche mit

* Diese Mitteilung wurde schon im Jänner 1945 an die Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingesandt, gelangte jedoch nicht mehr zum Druck.

¹ Z. angew. Chem. **46**, 251 (1933).

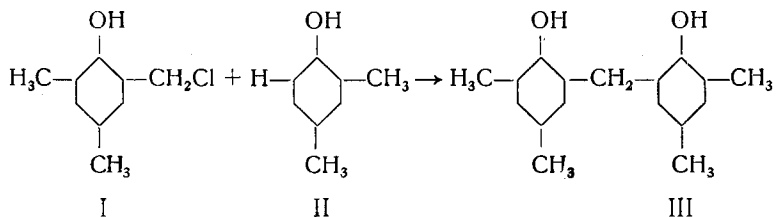
² H. v. Euler und S. v. Kispesz, Z. physik. Chem. **189**, 109 (1941).

³ E. Ziegler und I. Simmler, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1871 (1941).

⁴ A. Zinke, F. Hanus und E. Ziegler, J. prakt. Chem. **152**, 126 (1939).

Mehrkernverbindungen auszuführen, suchten wir nach einem leicht beschreibbaren, allgemein anwendbaren Weg zum Aufbau von Verbindungen vom Typus a.

In einer früheren Mitteilung berichteten *E. Ziegler, H. Meralla* und *I. Simmler*⁵ über die auffallende Reaktionsfähigkeit des Oxymesitylchlorids (I) gegenüber 2,4-Dimethylphenol (II), mit dem es beim Verschmelzen (100–120°) unter Chlorwasserstoffentwicklung zum 3,5,3',5'-Tetramethyl-2,2'-dioxydiphenylmethan (III) reagiert.



Analog verhält sich, wie *K. Auwers* und *E. Rietz*⁶ beobachtet haben, das 3,5-Dibrom-4-oxybenzylbromid. Auch Phenolpseudohalogenide, die sich von Phenolcarbonsäuren oder Phenolaldehyden ableiten, kondensieren leicht mit Phenolen zu Dioxydiphenylmethan-Derivaten⁷.

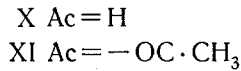
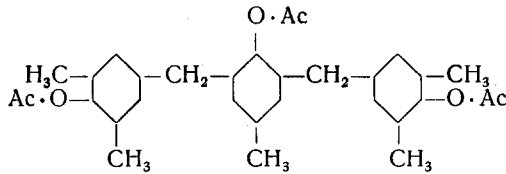
Reaktionen dieser Art schienen uns zum Aufbau von Mehrkernverbindungen a geeignet zu sein. Zunächst führten wir eine Reihe von Versuchen aus, um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Kondensationsreaktion zu erproben.

Die Umsetzung von Oxymesitylchlorid (I) mit p-Kresol, das in ortho-Stellung zum phenolischen Hydroxyl zwei bewegliche Wasserstoffatome besitzt, führt neben verharzten Produkten lediglich zu einer Zweikernverbindung, dem 2,2'-Dioxy-3,5,5'-trimethyldiphenylmethan (IV). Die in geringer Ausbeute anfallende Verbindung schmilzt bei 147° und gibt bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Diacetat (V) vom Schmp. 94,5°. Die Entstehung der zu erwartenden Dreikernverbindung (VIII) konnte selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Oxymesitylchlorid nicht eindeutig nachgewiesen werden. Monopseudophenolhalogenide eignen sich im allgemeinen, wie auch schon *K. v. Auwers* und *E. Rietz*⁶ festgestellt haben, nicht zum Aufbau mehrkerniger Verbindungen, sie können jedoch mit Erfolg zur Synthese von Zweikernverbindungen vom Typus des Dioxy-diphenylmethans herangezogen werden, besonders wenn als zweite Komponente ein Phenol mit nur einem beweglichen Wasserstoffatom in o- bzw. p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl gewählt wird.

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 664 (1943).

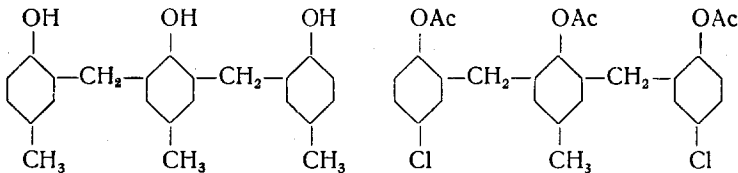
⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3302 (1905).

⁷ *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.* DRP. 117.890; Chem. Zbl. **1901** I, 54.



Diese Verbindung wurde durch ein Triacetat (XI) charakterisiert.

Phenole vom Typus des p-Kresols oder p-Chlorphenols, die also zwei bewegliche Wasserstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zum phenolischen Hydroxyl tragen, reagieren ebenfalls sehr leicht mit dem Pseudophenoldichlorid VII unter Bildung der entsprechenden Dreikernverbindungen. Aus p-Kresol und dem Dichlorid VII entsteht die schon von *M. Koebner*¹ durch saure Kondensation des p-Kresols mit Formaldehyd, bzw. aus p-Kresol und seiner Dimethylolverbindung dargestellte Dreikernverbindung XII.



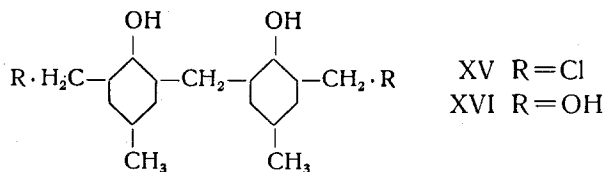
XII

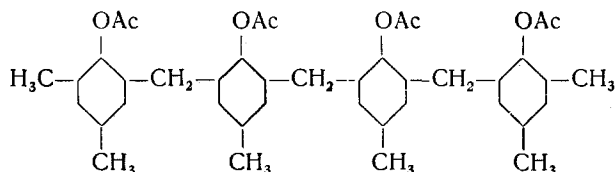
XIII Ac = H

XIV Ac = -OC·CH₃

p-Chlorphenol reagiert mit dem Dichlorid VII leicht zu der analog gebauten Dreikernverbindung XIII. Die Substanz schmilzt bei 233° bis 235°, ihr Triacetat (XIV) bei 126°.

Interessant und für die Erreichung unseres Zieles besonders wichtig ist, daß solche Chlormethylverbindungen, die sich von Dialkoholen der Dioxydiphenylmethanreihe ableiten, ebenfalls die Eigenschaft der leichten Kondensierbarkeit mit Phenolen aufweisen! Untersucht wurde das Dichlorid des Di-p-kresolmethandialkohols (XV), das bei der Einwirkung von 12n-Salzsäure auf den Dialkohol¹ XVI entsteht. Dieses Dichlorid XV reagiert ebenso glatt wie das eben besprochene Dichlorid VII mit 2,4-Dimethylphenol.





XVII Ac = H

XVIII Ac = -OC · CH₃

Das dabei entstehende Produkt vom Schmp. 204 – 205⁰ gibt bei der Acetylierung ein Tetraacetat (XVIII). Dieser Befund und Molekulargewichtsbestimmungen sprechen eindeutig für eine aus vier durch Methylenbrücken verknüpfte Kerne aufgebaute Verbindung XVII. Es wurde auch versucht, diese Vierkernverbindung durch Kondensation des 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyldiphenylmethans mit einem großen Überschuß an Oxymesitylchlorid (I) aufzubauen. Das hiebei in sehr geringer Ausbeute (sie mag wohl dadurch bedingt sein, daß es zu keiner gegenseitigen Lösung der Komponenten kommt) anfallende Produkt war mit der Verbindung XVII identisch.

Die vorstehend beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen die Verwendbarkeit der Methode der Kondensation von Phenolpseudohalogeniden mit Phenolen zum Aufbau von Mehrkernverbindungen.

Sie führen uns auch zur Annahme, daß bei der durch Salzsäure bewirkten Novolakbildung¹⁰ Pseudophenolchloride als Zwischenprodukte auftreten und die Bildung der Mehrkernverbindungen auf diese Art durch Umsetzung dieser Zwischenstoffe mit unveränderten Phenolen erfolgt. Diese Annahme läßt sich durch folgende Beobachtungen stützen. Bei der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd wurden Phenolalkohole^{2,3} als Zwischenprodukte nachgewiesen. Vor kurzem konnte der eine⁹ von uns den Beweis erbringen, daß bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure¹¹ auf Phenolmono-, -di- und -polyalkohole überraschend leicht die entsprechenden Phenolpseudohalogenide entstehen. Es ist daher naheliegend, anzunehmen, daß sich auch bei der Novolakdarstellung Pseudophenolhalogenide bilden, die dann mit dem überschüssigen Phenol unter Chlorwasserstoffentwicklung zu Mehrkernverbindungen reagieren. Erwähnt sei, daß auch die direkte Synthese von Pseudophenolhalogeniden^{7,12,13} aus Phenolen, Formaldehyd und Chlorwasserstoff gelungen ist. Ob bei der Novolakbildung unter Anwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel Schwefelsäureester als Zwischenstufen auftreten, bedarf erst der experimentellen Erforschung.

¹⁰ A. Zinke und E. Ziegler, Wiener Chem. Ztg. **47**, 1515 (1944).

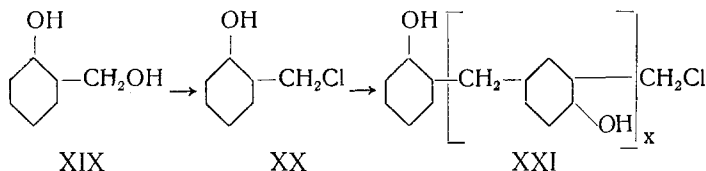
¹¹ Ergänzende Versuche haben gezeigt, daß z. B. p-Kresoldialkohol schon durch 6*n*-Salzsäure, besonders rasch durch gelindes Erwärmen in sein Dichlorid übergeführt wird. Selbst bei Anwendung von 3*n*-Salzsäure kann noch dessen Entstehung im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

¹² R. Stoermer und K. Behn, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2455 (1901).

¹³ I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Chem. Zbl. **1932 I**, 2997.

Im Zusammenhang mit dem oben erörterten Problem seien noch einige Ergebnisse von Versuchen über die Bildung des Saliretins^{14,15} aus Saligenin und Salzsäure angeführt, die der Annahme entsprechen, daß Phenolpseudohalogenide Zwischenprodukte der Novolakbildung sind.

Bei kurzer (etwa 5 – 10 Minuten dauernder) Einwirkung 12n-Salzsäure auf Saligenin (XIX) bei -15° treten als Reaktionsprodukte Phenolpseudochloride auf. Ihre Entstehung kann leicht durch Schütteln des ätherischen Auszuges des Reaktionsproduktes mit verdünnter, wäßriger Natronlauge nachgewiesen werden; die Anwesenheit der Phenolpseudohalogenide ergibt sich aus der intensiven Gelbfärbung, die infolge der Chinomethiolbildung eintritt. Läßt man die Einwirkung der 12n-Salzsäure bei 0° erfolgen, so fällt die Nachweisreaktion für Phenolpseudohalogenide negativ aus. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das ursprüngliche Oxybenzylchlorid sehr reaktionsfähig ist und bei dieser höheren Temperatur durch Polykondensation bzw. durch Umsetzung mit unverändertem Saligenin Saliretin liefert. Die Polykondensation kann in o- bzw. p-Stellung erfolgen und zu kettenförmig aufgebauten Molekülen führen. Nach *K. Freudenberg* und *Mitarbeiter*¹⁶ besteht das Saliretin aus Kettenmolekülen (XXI), die aus etwa 18 Grundbausteinen aufgebaut sind.



Die Harzbildung durch Hitzehärtung des Saligenins und die durch Säurehärtung („Kalte Härtung“) unterscheiden sich offenbar wesentlich. Bei der thermischen Härtung entsteht bei etwa 140° ein harziges Produkt und der 2,2'-Dioxydibenzyläther, das Salireton¹⁷. Bei höherer Temperatur wird auch dieser verharzt. Das auf thermischem Wege gebildete Produkt ist den Resiten ähnlich. Auch beim Aufbau dieses Harzes dürften Methylenebrücken neben anderen Bindungsarten^{1,10} eine Rolle spielen, der Resitcharakter kommt jedenfalls durch Vernetzung zustande. Das Saliretin hingegen besteht aus Kettenmolekülen, in denen die Phenolkomplexe nur durch Methylenebrücken verknüpft sind. Nach *J. Scheiber*¹⁸ soll bei der Ausbildung des Saliretins der Abbruch der Kettenbildung durch Ausbildung eines Äthers erfolgen. Diese Annahme scheint uns wenig wahrscheinlich, denn es konnte bei den Versuchen über die Einwirkung von

¹⁴ *K. Piria*, Liebigs Ann. Chem. **56**, 37 (1845).

¹⁵ *K. Kraut*, Liebigs Ann. Chem. **156**, 124 (1870).

¹⁶ *K. Freudenberg*, *F. Sohns*, *W. Dürr* und *Chr. Niemann*, Cellulosechemie **12**, 263 (1931); Chem. Zbl. **1931** II, 2143.

¹⁷ *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 841 (1941).

¹⁸ *J. Scheiber*, Chemie und Technologie künstlicher Harze, S. 428 u. 433, Stuttgart, Wiss. Verlags-Ges. 1943.

Salzsäure auf Phenolalkohole⁹ eine Ätherbildung bisher nicht beobachtet werden. Ähnlich wie die Saliretinbildung dürfte sich auch die Verharzung technischer Resole durch kalte Salzsäurehärtung abspielen. Auch hier ist anzunehmen, daß zunächst aus den Ein- und Mehrkernphenolalkoholen der Resole Pseudophenolhalogenide entstehen, die sich mit unveränderten Phenolen unter Ausbildung von Methylenbrücken zu den aus Mehrkernverbindungen a bestehenden Novolaken umsetzen.

Experimenteller Teil.

1. *2,2'-Dioxy-3,5,5'-trimethyl-diphenylmethan (IV)*: 0,55 g *p*-Kresol und 1,7 g *Mesitylchlorid (I)* wurden 5 Stunden auf 120° erhitzt. Ab 80° trat lebhaftere Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das amorphe Rohprodukt wurde in verd. wäßr. Natronlauge, worin es fast vollkommen löslich war, gelöst und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Rohausbeute 1,2 g. Durch wiederholtes Auskochen des Rohproduktes mit viel Wasser wurden feine, farblose Nadeln gewonnen, die nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol oder Heptan bei 147° schmolzen.

$C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,31, H 7,49. Gef. C 79,44, H 7,77.

2. *Diacetat des 2,2'-Dioxy-3,5,5'-trimethyl-diphenylmethans (V)*: 0,1 g der *Diphenylmethan-Verbindung IV* wurden mit wenig Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fielen allmählich farblose Nadeln an. Aus verd. Alkohol lange Nadeln. Schmp. 94,5°.

$C_{20}H_{22}O_4$ Ber. C 73,60, H 6,80. Gef. C 73,90, H 6,76.

3. *2,2'-Dioxy-3,5-dichlor-3',5'-dimethyl-diphenylmethan (VI)*: 0,52 g *2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylbromid* und 0,24 g *m*-Xylenol (II) wurden in einem Kölbchen 5 Stunden auf 120–130° erhitzt. Das kristalline Rohprodukt ließ sich durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol bzw. durch Sublimation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zwischen 170–190° reinigen. Ausbeute 0,5 g. Farblose feine Nadeln, Schmp. 186°.

$C_{15}H_{14}O_2Cl_2$ Ber. C 60,63, H 4,74, Cl 23,87.

Gef. C 60,62, H 4,65, Cl 24,02.

4. *2,6-Bis-(3,5-dimethyl-2-oxy-benzyl)-p-kresol (VIII)*:

a) 0,76 g *4-Methyl-2,6-dichlormethylphenol (VII)* und 1,80 g *2,4-Dimethylphenol* wurden bei Zimmertemperatur vermengt, es trat sofort heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Reaktion beendet. Der Kristallbrei wurde mit einem Gemisch Benzol-Gasolin angerieben und das Rohprodukt aus Alkohol bzw. Benzol umkristallisiert. Ausbeute 1,8 g. Farblose Nadeln, Schmp. 183–184°.

b) 2,52 g *p*-Kresoldialkohol und 4,88 g *m*-Xylenol wurden zusammengeschmolzen, 3 ccm konz. Salzsäure zugefügt und einige Stunden stehen-

gelassen. Das Rohprodukt wurde, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung.

$C_{25}H_{28}O_3$ Ber. C 79,75, H 7,50. Gef. C 79,60, H 7,50.

5. *Triacetat (IX) der Dreikernverbindungen VIII*: 0,1 g Dreikernverbindung VIII wurden mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln, Schmp. 145°.

$C_{31}H_{34}O_6$ Ber. C 74,08, H 6,82. Gef. C 73,75, H 7,27.

6. *2,6-Bis-(3,5-dimethyl-4-oxy-benzyl)-p-kresol (X)*: 1g *4-Methyl-2,6-dichlormethyl-phenol (VII)* und 6 g *2,6-Dimethylphenol* wurden bei Zimmertemperatur zur Reaktion gebracht und anschließend kurz auf dem Wasserbade erhitzt. Das kristalline Rohprodukt konnte durch Anreiben mit Gasolin weitgehend gereinigt werden. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 182°, Ausbeute 1,48 g.

$C_{25}H_{28}O_3$ Ber. C 79,75, H 7,50. Gef. C 79,81, H 7,47.

7. *Triacetat XI der Dreikernverbindung (X)*: Diese Verbindung wurde, wie üblich, durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus verd. Alkohol oder verd. Eisessig farblose Nadeln bzw. Plättchen, Schmp. 143 – 144°.

$C_{31}H_{34}O_6$ Ber. C 74,08, H 6,82. Gef. C 73,85, H 7,01.

8. *2,6-Bis-(5-methyl-2-oxy-benzyl)-p-kresol (XII)*: Beim Zusammenbringen von 2 g *4-Methyl-2,6-dichlormethylphenol (VII)* und 11,8 g geschmolzenem *p-Kresol* trat sofort heftige Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Rohprodukt durch Behandeln mit Gasolin gereinigt. Ausbeute 4 g. Der Mischschmelzpunkt (211°) mit einem nach der Vorschrift von *M. Koebner*⁴ dargestellten Produkt zeigte keine Erniedrigung.

9. *2,6-Bis-(5-chlor-2-oxy-benzyl)-p-kresol (XIII)*: Die Synthese dieser Verbindung ließ sich leicht durch Kondensation des *4-Methyl-2,6-dichlormethyl-phenols* (1,7 g) mit *p-Chlorphenol* (8 g) unter analogen Reaktionsbedingungen durchführen. Aus Eisessig bzw. verd. Alkohol rhombische Plättchen, Schmp. 233 – 235°. Unlöslich in Benzol und Chloroform. Ausbeute 3 g.

$C_{21}H_{18}O_3Cl_2$ Ber. C 64,79, H 4,66, Cl 18,22.
Gef. C 64,87, H 4,74, Cl 18,06.

10. *Triacetat XIV der Dreikernverbindung XIII*: Die durch Acetylierung der Dreikernverbindung XIII mit Essigsäureanhydrid gewonnene Verbindung schmolz bei 126°. Aus verd. Alkohol fächerartig verwachsene Nadelbüschel.

$C_{27}H_{24}O_6Cl_2$ Ber. C 62,92, H 4,69, Cl 13,76.
Gef. C 62,80, H 4,76, Cl 14,11.

11. 2,2'-Dioxy-3,3'-dichlormethyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan XV: 1g 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (XVI) wurden mit 10 ccm 12 n-Salzsäure 12 Stunden bei 20° stehengelassen. Das auf Ton getrocknete Rohprodukt wurde in Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von Benzin fielen allmählich farblose Plättchen aus. Schmp. 135°.

$C_{17}H_{18}O_2Cl_2$ Ber. Cl 21,80. Gef. Cl 21,37.

12. a) 3,3'-Bis-(3,5-dimethyl-2-oxy-benzyl-) 2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (XVII): Ein Gemisch von 0,3 g 2,2'-Dioxy-3,3'-dichlormethyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (XV) und 0,96 g *m*-Xylenol wurde durch gelindes Erwärmen zur Reaktion gebracht. Die Chlorwasserstoffabspaltung war nach etwa 1/2 Stunde beendet. Das durch Anreiben mit Benzin vorgereinigte Produkt kristallisiert aus Alkohol in langen farblosen Stäbchen. Ausbeute 0,42 g. Schmp. 204 – 205°.

$C_{33}H_{36}O_4$ Ber. C 79,80, H 7,31. Gef. C 79,56, H 7,70.
6,163, 6,707 mg Subst. in 60,413, 55,214 mg Kampfer: $\Delta t = -9,8, 10,4^\circ$.
Ber. Mol.-Gew. 496,62 Gef. 507,01, 484,72.

b) 0,3 g 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan wurden mit 0,34 g 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylchlorid (I) 5 Stunden auf 50° erhitzt. Die Reaktion verlief mäßig. Das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigte Produkt schmolz bei 203°, sein Mischschmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Verbindung lag bei 204°. Die erhaltenen Substanzmengen reichten lediglich zur Identifizierung.

13. Tetraacetat XVIII der Vierkernverbindung XVII: Die Vierkernverbindung XVII wurde mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Plättchen durch Eindunsten aus Essigester. Schmp. 171 – 172°.

$C_{41}H_{44}O_8$ Ber. C 74,07, H 6,67. Gef. C 73,64, H 6,64.

14. Nachweis der Entstehung des 2-Oxy-benzylchlorides (XX) bei der Einwirkung von Salzsäure auf Saligenin (XIX). 0,05 g fein gepulvertes Saligenin wurden mit 1 ccm konz. Salzsäure übergossen und etwa 5 Minuten stehengelassen. Die Reaktionstemperatur wurde dauernd auf -15° gehalten. Die beim Schütteln des ätherischen Auszuges des Reaktionsproduktes mit verd. wäßriger Natronlauge auftretende Gelbfärbung (monomeres Chinonmethid) verschwand sofort wieder (polymeres Chinonmethid).