

Über die Struktur der künstlichen Harze.

1. Kurze Mitteilung: Über die Spaltung von Dioxydibenzyläther- und Dioxydibenzylaminketten.

Von

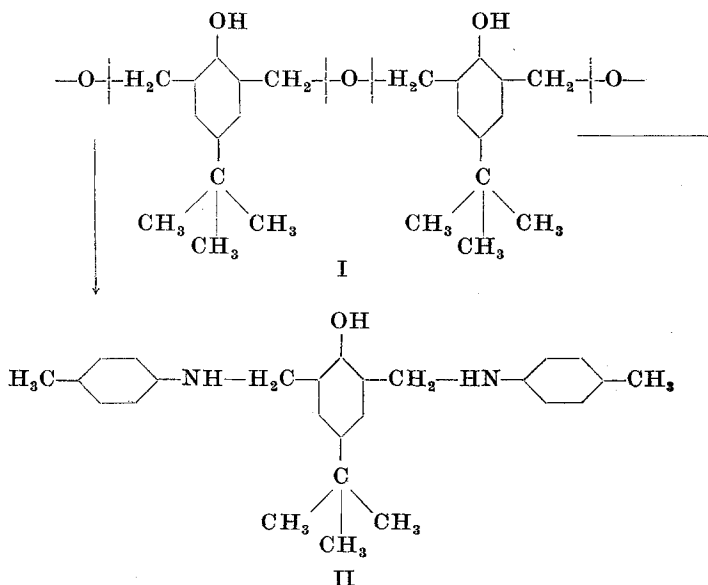
G. Zigeuner und H. Weichsel.

Aus dem Institut für organische und pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

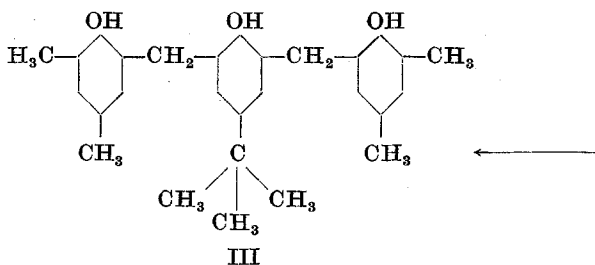
(Eingelangt am 1. Februar 1954.)

Bei der Härtung von Phenolmonoalkoholen entstehen in der Primärstufe Dioxydibenzyläther; analog werden Phenoldialkohole in Ketten umgewandelt, in welchen die Phenolkerne durch Dimethylenätherbrücken verknüpft sind¹. Diese Produkte werden, wie unsere Versuche zeigen, durch aromatische Amine bzw. deren Hydrochloride glatt in die entsprechenden N-Oxybenzylamine gespalten. So entsteht bei Einwirkung von p-Toluidin auf das Dimethylenätherkettenprodukt I, welches bei Härtung des p-tert. Butylphenoldialkohols bei 155° gebildet wird, das 2,6-Bis-(p-toluidinomethyl)-4-tert. butylphenol (II).

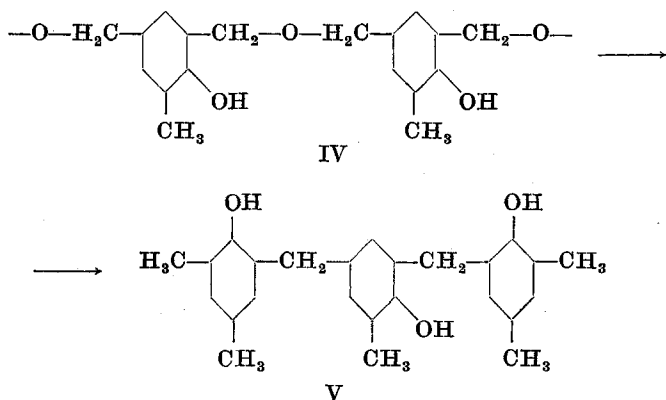
Das erwähnte Härtungsprodukt I wird weiters durch 2,4-Dimethylphenol bei Anwesenheit von Phosphoroxychlorid zum 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-4-tert. butylphenol (III) umgesetzt.



¹ Vgl. A. Zinke und E. Ziegler, Österr. Chem.-Ztg. 47, 151 (1944).



Das Ätherkettenprodukt IV, welches beim Erhitzen des o-Kresoldialkohols auf 150° entsteht, wird unter denselben Bedingungen in das 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-6-methylphenol (V) übergeführt.

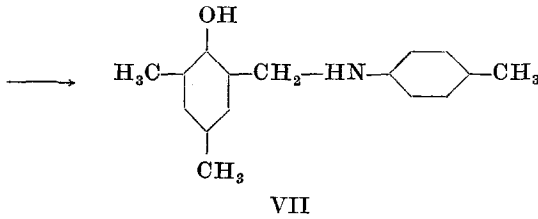
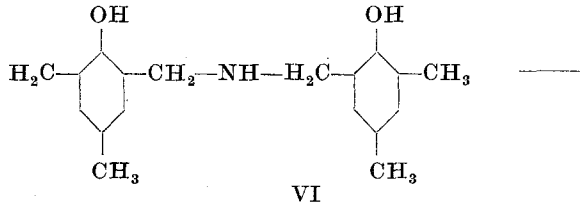


Die Dreikernverbindungen III und V konnten auch durch Umsetzung der entsprechenden Phenoldialkohole mit 2,4-Dimethylphenol und Phosphoroxchlorid gewonnen werden.

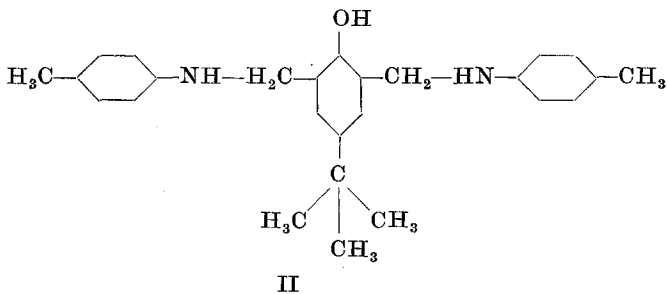
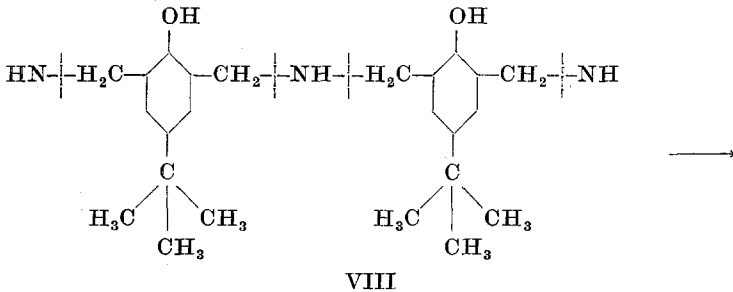
Analog den eben beschriebenen Härtingsprodukten verhält sich der 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläther gegenüber aromatischen Aminen bzw. 2,4-Dimethylphenol und Phosphoroxchlorid.

Die Härtung von Phenolen mit Hexamethylentetramin führt zu Verbindungen, in welchen die Phenolkerne durch Dimethylenamin- bzw. Trimethylenaminbrücken verknüpft sind². Diese Verbindungen werden, wie wir zeigen konnten, durch Einwirkung von aromatischen Aminen in die entsprechenden N-Oxybenzylamide übergeführt. So geht das bei Kondensation von 2,4-Dimethylphenol mit Hexamethylentetramin sich bildende 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (VI) beim Erhitzen mit p-Toluidin in das N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-p-toluidid (VII) über.

² A. Zinke und St. Pucher, Mh. Chem. 79, 26 (1948). — A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiß, Mh. Chem. 80, 160 (1949). — K. Hultsch, Chem. Ber. 82, 16 (1949). — G. Zigeuner und Th. Völker, Mh. Chem. 83, 100 (1952).



Ebenso wird das bei der Härtung des p-tert. Butylphenols mit Hexamethylentetramin entstehende Mehrkernprodukt VIII durch p-Toluidin zum 2,6-Bis-(p-toluidinomethyl)-4-tert. butylphenol (II) gekrackt.



In Fortführung dieser Arbeiten sollen Phenol-Formaldehyd- und Phenol-Hexa-Kondensate, welche unter technischen Bedingungen gewonnen wurden und Dimethylenäther- bzw. Di- und Trimethylenaminbrücken enthalten, der Krackung durch 2,4-Dimethylphenol und Phos-

phoroxychlorid bzw. durch aromatische Amine unterworfen werden. Es dürfte möglich sein, auf diesem Weg einen Einblick in die Struktur der erwähnten Kondensate zu erhalten.

ζ - und η -1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Hans Reutler und Fritz Semmler¹.

(Eingelangt am 11. März 1954.)

Der räumliche Bau von ζ - und η -1,1,2,3,4,5,6-Heptachlor-cyclohexan vom Schmp. 154° und 101° sowie anderer $C_6H_5Cl_7$ -Isomere ist von *Riemschneider, Korl* und *Bös*² mittels relativer Konfigurationsbestimmung bestimmt worden, indem die genannten Autoren feststellten, aus welchen Stereoisomeren des 1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexans ζ - und η - $C_6H_5Cl_7$ bei der Chlorierung entstehen und in welche Oktachlor- bzw. Enneachlor-cyclohexane, $C_6H_4Cl_8$ bzw. $C_6H_3Cl_9$, sie bei der Weiterchlorierung übergehen. ζ - $C_6H_5Cl_7$ hat darnach die Konfiguration *ep.e.e.p.e.e*², η - $C_6H_5Cl_7$ die Konfiguration *ep.e.p.e.e.p*².

Da dielektrische Messungen zur Bestimmung der Konfiguration von halogenierten Cyclohexanen von zahlreichen Untersuchern^{3, 4} mit Erfolg verwendet und die Dipolmomente von ζ - und η - $C_6H_5Cl_7$ noch nicht bestimmt worden sind, haben wir entsprechende Versuche mit ζ - und η - $C_6H_5Cl_7$ angestellt.

ζ - und η - $C_6H_5Cl_7$ stellten wir nach Angaben von *Riemschneider* und Mitarbeitern^{3, 5} durch Chlorierung von ϵ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexan her. Wir fanden für ζ - $C_6H_5Cl_7$ vom Schmp. 153 bis 154° das Dipolmoment 1,2 D, für η - $C_6H_5Cl_7$ vom Schmp. 100° das Moment 0,7 D, gemessen in Benzol bei 24 bis 25° nach einer Methode, wie sie von *Hettand*³ beschrieben worden ist (Apparatur von *R. G. Schneider*⁶).

Nach diesen Messungen ist für ζ - $C_6H_5Cl_7$ die Konfiguration *ep.e.e.p.e.e*, für η - $C_6H_5Cl_7$ die Konfiguration *ep.e.p.e.e.p* in Betracht zu ziehen. Für die erstere berechneten wir das Dipolmoment 1,4 D,

¹ Anschrift: *F. Semmler*, Rostock, Binderstr. 10.

² *R. Riemschneider, H. Korl* und *R. Bös*, Ann. Chem. 580, 191 (1953); Angh. Chem. 64, 597 (1952).

³ *E. Hettand*, Acta Chem. Scand. 2, 679 (1948).

⁴ *K. K. Jatkar*, und *S. B. Kulkarni*, J. Indian Chem. Soc. 27, 273 (1950). *Y. Morino*, Bot. Kag. 15, 182 (1951). — *R. Riemschneider* und *A. Brand*, Mh. Chem. 84, 1240 (1953); 83, 1281 (1952).

⁵ *R. Riemschneider*, Mitt. XIII (Manuskript 1951).

⁶ *R. G. Schneider* und *H. Heuer*, Z. Naturforsch. 8 b, 695 (1953).