

Über die Struktur der künstlichen Harze.

2. Mitteilung: Über die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Dimethylenamin- und Trimethylenamin- sowie Dimethylenäther-brücken.

Von

G. Zigeuner und H. Weichsel.

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

(Eingelangt am 13. November 1954.)

Zum Abbau der Härtungsprodukte mehrfach reaktiver Phenole mit Hexa wurde eine Spaltmethode mittels aromatischer Amine entwickelt.

o,o'-Dioxydibenzylamine mit reaktiven Kernstellen werden, wie G. Zigeuner und O. Gabriel¹ am Beispiel des 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyl-dibenzylamins zeigen konnten, nicht wie o,o'-Dioxydibenzylamine mit abgedeckten o- und p-Stellen auf dem Umweg über die entsprechenden Tribenzylamine^{2, 3} zu Diphenylmethanen^{4, 5, 6} abgebaut, sondern reagieren in einer unübersichtlichen Reaktionsfolge weiter. Zweck der vorliegenden Arbeit war es, für den Abbau solcher Dibenzylamine eine geeignete Methode zu finden, bei welcher die CH₂-N-Bindungen ohne störende Nebenreaktionen angegriffen würden; aus der Konstitution der entstehenden Spaltkörper sollten dann Rückschlüsse auf den Bau der Ausgangskondensate gezogen werden. Zunächst wurde das als Modell verwendete 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamin I ebenso wie das entsprechende Tribenzylamin II der Umsetzung mit Carbamid

¹ G. Zigeuner und O. Gabriel, Mh. Chem. **81**, 952 (1950).

² G. Zigeuner und W. Schaden, Mh. Chem. **81**, 1017 (1950).

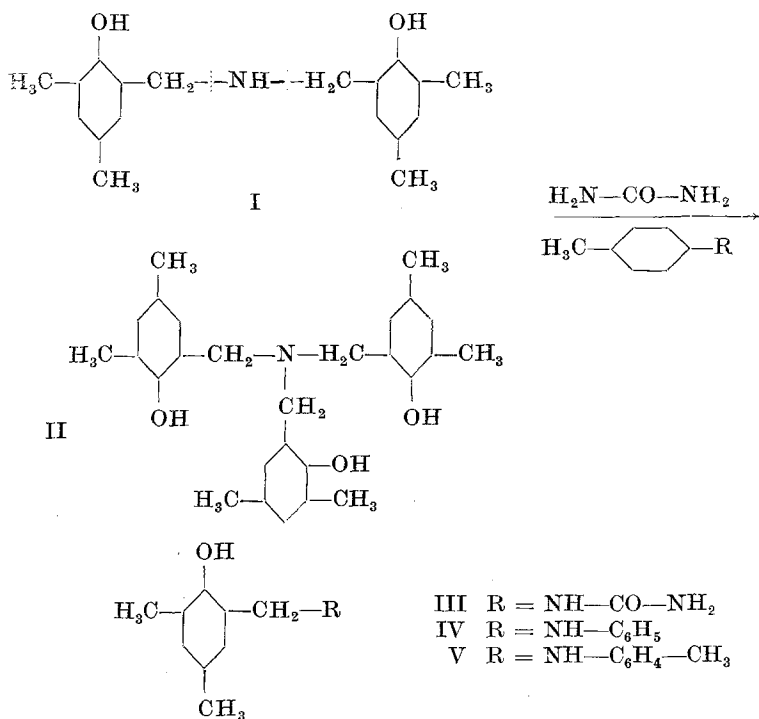
³ G. Zigeuner und Th. Völker, Mh. Chem. **83**, 100 (1952).

⁴ A. Zinke und F. Hanus, Mh. Chem. **78**, 311 (1947).

⁵ A. Zinke und St. Pucher, Mh. Chem. **79**, 26 (1948).

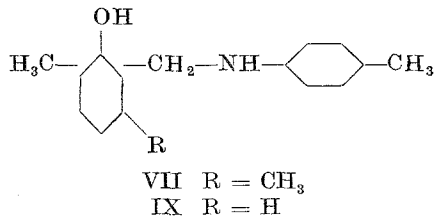
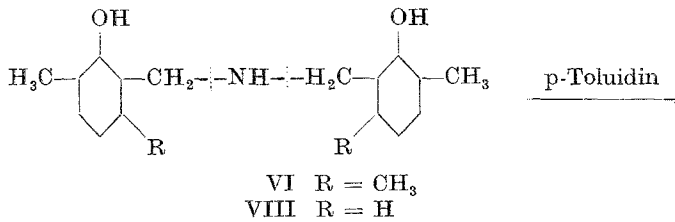
⁶ K. Hultzsck, Ber. dtsh. chem. Ges. **82**, 16 (1949).

unterworfen, wobei in jedem Falle das N-2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-carbamid III als Reaktionsprodukt auftrat. Diese Abbaumethode erwies sich jedoch zur Spaltung von anderen Dibenzylaminen als nicht geeignet. Hingegen konnte durch Einwirkung von Anilin oder p-Toluidin auf Dioxydibenzylamine und Trioxytribenzylamine ein glatter Abbau derselben zu den entsprechenden Aniliden bzw. p-Toluididen erreicht werden. Die Modelle I und II werden auf diese Weise in die Oxybenzyl-anilide IV und V umgewandelt. Analog reagiert das 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-

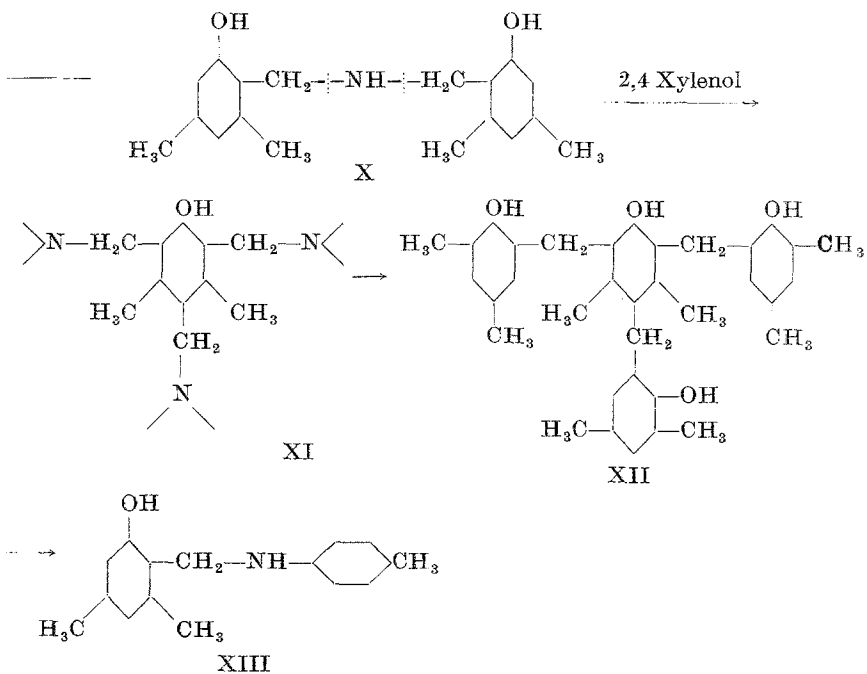


tetramethyl-dibenzylamin VI. Das bei vorsichtiger Härtung von o-Kresol mit Hexa¹ entstehende 2,2'-Dioxy-3,3'-dimethyl-dibenzylamin VIII, welches beim Erhitzen mit 2,4-Dimethylphenol in ein harzartiges Produkt überführt wird, wird durch p-Toluidin zum N-2-Oxy-3-methyl-benzyl-p-toluidid IX gespalten.

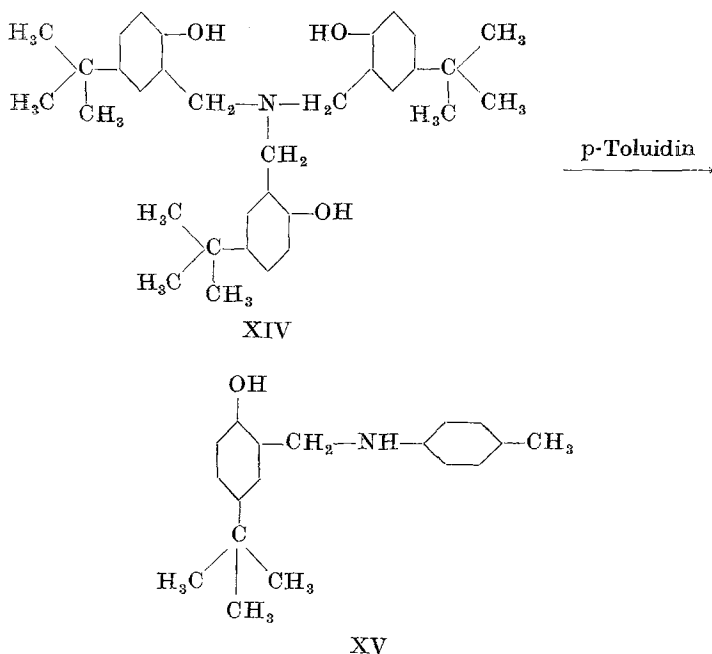
Bei Härtung des 2,2'-Dioxy-4,6,4',6'-tetramethyl-dibenzylamins X mit 2,4-Dimethylphenol ist neben der Bildung von harzartigen Produkten auch das Entstehen des 2,4,6-Tris-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenols XII zu beobachten. Das Auftreten der letztgenannten Verbindung XII wird dadurch verursacht, daß primär unter katalytischer Wirkung des 2,4-Dimethylphenols teilweise eine intermolekulare Krackung



von Dibenzylaminmolekülen X unter Kernverdrängung zu einer Zwischenverbindung XI erfolgt; die CH₂-N-Bindungen von XI werden dann durch das Dimethylphenol gekrackt. Durch p-Toluidin hingegen wird die Verbindung X in das N-2-Oxy-4,6-dimethyl-benzyl-p-toluidid XIII umgewandelt.



In analoger Weise kann das von *G. Zigeuner* und *Th. Völker*³ isolierte 2,2',2''-Trioxy-5,5',5''-tri-tert.-butyl-tribenzylamin XIV in das N-2-Oxy-5-tert.-butyl-benzyl-p-toluidid XV überführt werden.



Wie die eben gebrachten Experimente zeigen, gelingt es im Gegensatz zur Einwirkung mit 2,4-Dimethylphenol auf die Oxybenzylamine VI, VIII und X, die Dimethylenaminverbindungen VI, VIII und X durch p-Toluidin in glatter Weise zu den entsprechenden Oxybenzyltoluididen VII, IX und XIII abzubauen. Hier muß noch betont werden, daß die genannten Dibenzylamine nur bei Umsetzung der entsprechenden Phenole mit Hexa unter sehr milden Bedingungen zu erhalten sind, während bei etwas höheren Reaktionstemperaturen amorphe Verbindungen mit höherem Molekulargewicht entstehen, in welchen wahrscheinlich die Phenolkerne durch Dimethylenaminbrücken (eventuell auch Trimethylenaminbrücken) verknüpft sind. Zur Konstitutionsaufklärung dieser Härtungsprodukte wird die von uns entwickelte Abbau-methode zweifellos wertvoll sein. Wir haben als Modell eines solchen Härtungsproduktes das von *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und Mitarbeitern⁷

⁷ Nach Versuchen von *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und Mitarbeitern^{8, 9, 10} werden solche Mehrkernverbindungen auch durch Phenole zu den entsprechenden Diphenylmethanen usw. gekrackt. Bei Einwirkung von Phenolen auf die Hexa-Härtungsprodukte von mehrfachreaktiven Phenolen werden

durch Härtung von p-tert.-Butylphenol mit Hexa dargestellte Dimethylenaminkettenprodukt XVI der Umsetzung mit p-Toluidin unterworfen und hier sowohl das 2,6-Bis-(p-toluidino-methylbenzyl)-4-tert.-butyl-phenol XVII, als auch das N-2-Oxy-5-tert.-butylbenzyl-p-toluidid XV isoliert.

Ebenso wie o-ständige Dimethylenaminbrücken in Phenol-Hexa-Umsetzungsprodukten werden o-ständige Dimethylenätherbrücken von Dioxydibenzyläthern durch p-Toluidin unter Bildung der entsprechenden p-Toluidide gekrackt. Der 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther XVIII wird so in das N-2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-p-toluidid V, das von A. Zinke und E. Ziegler¹¹ bei Härtung des p-tert.-Butylphenoldialkohols erhaltene Ätherkettenprodukt XIX in das Bistoluidid XVII überführt. Es gelingt jedoch nicht, p-Oxybenzylalkohole oder p-Dioxydibenzyläther mit p-Toluidin zu kristallisierten Produkten umzusetzen, sei es nun, daß in den primär entstehenden p-Oxybenzyltoluididen die CH₂-N-Bindungen nicht wie in o-Oxybenzyltoluididen durch H-Brücken geschützt sind und daher leicht unübersichtlichen Weiterreaktionen unterliegen, sei es, daß vor einer Reaktion der p-Oxybenzylverbindungen mit dem p-Toluidin andere störende Umsetzungen eintreten. Aus gleichen Gründen kann auch bei Umsetzung des 4,4',4''-Trioxy-3,3',3'',5,5',5''-hexamethyl-tribenzylamins mit p-Toluidin kein kristallisiertes Produkt erhalten werden. Während dieser Umstand den Wert der p-Toluidin-Spaltungsmethode zur Aufklärung von Phenol-Hexa-Härtungsprodukten kaum schmälert, da hier die Ausbildung von o-ständigen Dimethylenaminbrücken bevorzugt ist³, wird die p-Toluidin-Spaltung zur Aufklärung der Umsetzungsprodukte von dreifach reaktiven Phenolen mit Formaldehyd b(Resole, Resitole) kaum geeignet sein, da in diesem Falle mit dem Reagieren der p-Stelle zu rechnen ist.

Das unterschiedliche Verhalten von o-Oxybenzylalkoholen und p-Oxybenzylalkoholen gegenüber p-Toluidin kann zur schnellen und bequemen Identifizierung von Oxybenzylalkoholen herangezogen werden, da o-Oxybenzylalkohole und o,o'-Dioxymethylphenole zu kristallisierten o-Oxybenzyltoluididen reagieren, während bei der gleichen Umsetzung von p-Oxybenzylalkoholen und o,p-Dimethylolphenolen harzartige Produkte entstehen.

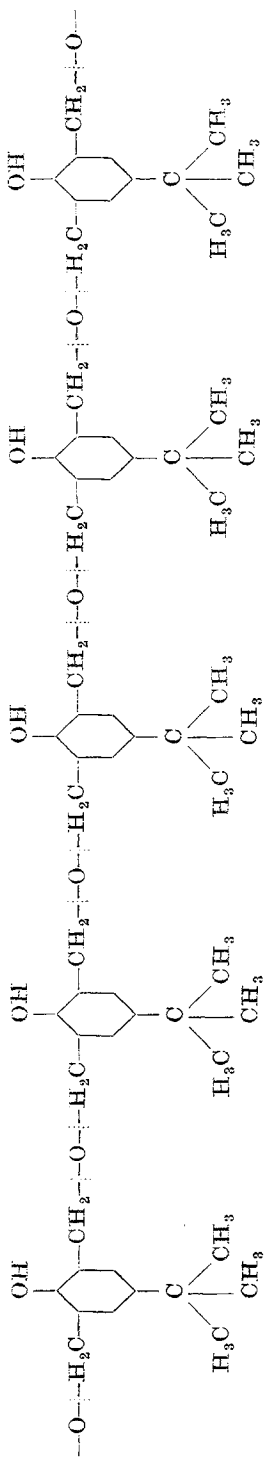
aber ähnliche komplizierte Vorgänge ablaufen, wie bei Reaktion des 2,4-Xylenols mit den Dibenzylaminen VI, VIII und X, da in solchen Härtungsprodukten sicher freie Kernstellen (p-Stellen!) vorhanden sein werden.

⁸ A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und W. Schaden, Mh. Chem. 81, 999 (1950).

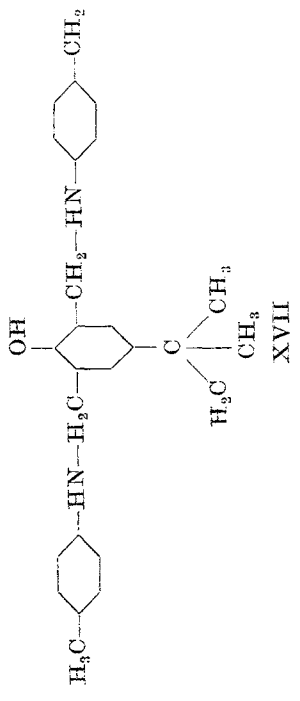
⁹ A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und W. Leupold-Löwenthal, Mh. Chem. 81, 1098 (1950).

¹⁰ A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiß, Mh. Chem. 80, 160 (1949).

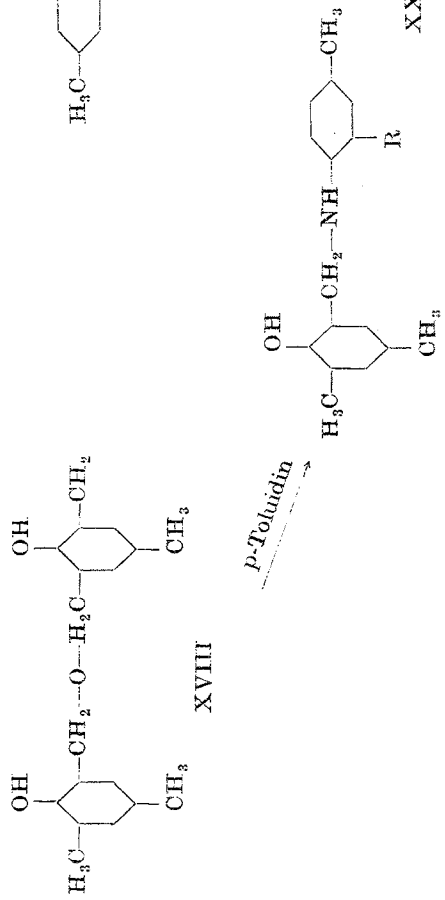
¹¹ A. Zinke und E. Ziegler, Mh. Chem. 78, 317 (1948).



XIX *p*-Toluidin



XVII

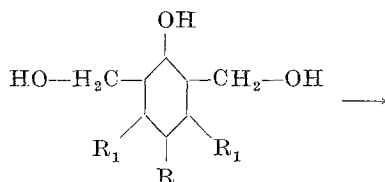


XVIII

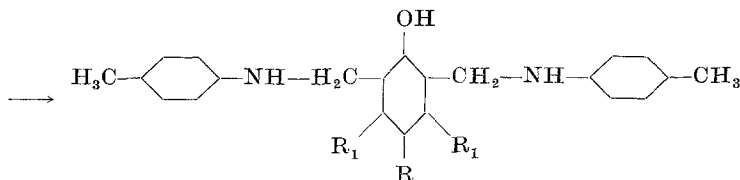
IV R = H
XXIX R = COOH

So werden der 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol, der p-Kresoldialkohol XX, der p-tert.-Butylphenoldialkohol und der 3,5-Xylenoldialkohol XXI durch p-Toluidin glatt in die entsprechenden Toluidide V, XXII, XVII und XXIII umgewandelt, während der o-Kresoldialkohol sowie die p-Oxybenzylalkohole XXIV und XXVI amorphe Produkte ergeben.

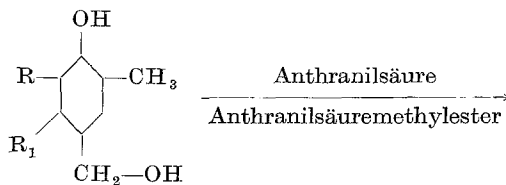
Wie weitere Versuche zeigen, gelingt es bei Umsetzung der p-Oxybenzylalkohole XXIV und XXVI mit Anthranilsäure die Anilide XXV und XXVII zu erhalten, in welchen die Stabilität der $\text{CH}_2\text{—N}$ -Bindungen durch Effekte der Carboxylgruppe (H-Brücken oder Salzbildung) bedingt ist. Auch der Anthranilsäuremethylester setzt sich mit dem p-Oxybenzylalkohol XXIV zum N-4-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-anthranilsäuremethylester XXVIII um. Im letzten Falle dürfte die Stabilität der Verbindung XXVIII u. a. auch durch sterische Effekte bedingt sein. Bei Versuchen, Dioxydibenzyläther mit Anthranilsäure oder deren Methyl-ester abzubauen, konnte zwar am Beispiel des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetra-



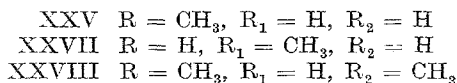
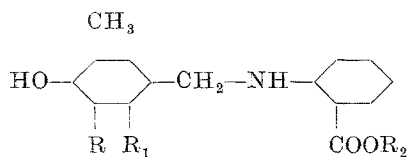
XX R = CH_3 , $\text{R}_1 = \text{H}$
 XXI R = H, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$



XXII R = CH_3 , $\text{R}_1 = \text{H}$
 XXIII R = H, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$



XXIV R = CH_3 , $\text{R}_1 = \text{H}$
 XXVI R = H, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$



methyl-dibenzyläthers XVIII das Abbauprodukt XXIX erhalten werden, doch führt die Einwirkung der beiden genannten Agenzien auf längere Dimethylenäther-Kettenverbindungen (z. B. Verbindung XIX) nur zu amorphen Produkten; hier wird wohl infolge sterischer Hinderung teilweise vor einem Angriff der Dimethylenätherkette durch Anthranilsäure bzw. deren Ester eine intramolekulare Reaktion der Dimethylenätherbrücken (Diphenylmethanbildung) erfolgen.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: R. Kretz.

1. Umsetzung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamins I und des 2,2',2''-Trioxy-3,3',3'',5,5',5''-hexamethyl-tribenzylamins II mit Carbamid zum N-2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylcarbamid III.

a) 0,5 g Dibenzylamin I wurden mit 1,0 g Carbamid 3 Stdn. auf 160° erhitzt (nach 3 Min. Ammoniakabspaltung). Die gelbbraune Schmelze wurde mit Wasser und anschließend mit Methanol verrieben, wobei das Oxybenzylcarbamid III in Nadeln anfiel. Schmp. 192°. Ausbeute 95%.

b) Ebenso wird das Tribenzylamin II bei gleicher Behandlung zum Oxybenzylcarbamid III gespalten. Ausbeute 55%.

2. Einwirkung von p-Toluidin auf Oxybenzylamine.

a) 0,5 g Dibenzylamin I wurden mit 1,0 g Anilin 2 Stdn. auf 160° erhitzt; hierauf wurde im Vak. wasserdampfdestilliert, wobei Kristallisation eintrat. Nach Anreiben mit Methanol wurde die Verbindung IV aus Leichtbenzin in Blättchen mit dem Schmp. 87° erhalten. Ausbeute 67%.

C₁₅H₁₇ON. Ber. N 6,16. Gef. N 6,54.

b) 0,5 g Dibenzylamin I wurden mit 1,0 g p-Toluidin 2 Stdn. auf 160° erhitzt; Wasserdampfdestillation im Vak., Anreiben mit Methanol, Umkristallisieren der Verbindung V aus Leichtbenzin, lange dünne Nadeln; Schmp. 98°. Ausbeute 63%.

H₁₆H₁₉ON. Ber. N 5,81. Gef. N 5,91.

c) Ebenso wurde bei Umsetzung des Tribenzylamins II mit p-Toluidin das Oxybenzyltoluidid V erhalten. Ausbeute 55%.

d) 0,5 g 2,2'-Dioxy-3,3'-dimethyl-dibenzylamin VIII wurden wie unter b umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Hexan fällt das N-2-Oxy-3-methyl-benzyl-p-toluidid IX in Blättchen mit Schmp. 76° an. Ausbeute 60%.

C₁₅H₁₇ON. Ber. C 79,26, H 7,54. Gef. C 79,52, H 7,92.

e) 0,5 g 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyl-dibenzylamin VI und 1,0 g p-Toluidin wie oben. N-2-Oxy-3,6-dimethyl-benzyl-p-toluidid VII: lange dünne Spieße aus Cyclohexan. Schmp. 143°. Ausbeute 61%.

$C_{16}H_{18}ON$. Ber. N 5,81. Gef. N 5,94.

f) 0,5 g 2,2'-Dioxy-4,6,4',6'-tetramethyl-dibenzylamin X und 1,0 g p-Toluidin 2 Stdn. bei 120° erhitzt. Aus Cyclohexan fällt das N-2-Oxy-4,6-dimethyl-benzyl-p-toluidid XIII in langen Nadeln vom Schmp. 125° an. Ausbeute 61%.

$C_{16}H_{19}ON$. Ber. C 79,64, H 7,93. Gef. C 79,44, H 7,72.

g) 0,5 g 2,2',2''-Trioxy-5,5',5''-tri-tert.-butyl-tribenzylamin XIV und 1,5 g p-Toluidin wie unter b. Aus Leichtbenzin kristallisiert das N-2-Oxy-5-tert.-butyl-benzyl-p-toluidid XV in Balken. Schmp. 85°. Ausbeute 50%.

$C_{18}H_{23}ON$. Ber. N 5,20. Gef. N 5,43.

h) 0,5 g Fünfkernverbindung XVI mit 3,0 g p-Toluidin 1½ Stdn. auf 160° erhitzt. Aufarbeitung wie oben. Durch Anreiben und Umkristallisieren aus Leichtbenzin konnte das 2,6-Bis-(p-toluidino-methyl-benzyl)-4-tert.-butyl-phenol XVII in langen Balken vom Schmp. 108,5° erhalten werden. Ausbeute 37%.

$C_{26}H_{32}ON_2$. Ber. N 7,21. Gef. N 7,56.

Aus dem Filtrat nach der Verbindung XVII konnte das Oxybenzyl-toluidid XV isoliert werden. Schmp. 85°.

3. *Umsetzung des 2,2'-Dioxy-4,6,4',6'-tetramethyl-dibenzylamins X mit 2,4-Dimethylphenol zum 2,4,6-Tris-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol XII.*

0,7 g Dibenzylamin X wurden mit 2,5 g 2,4-Dimethylphenol 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Das nach Wasserdampfdestillation erhaltene gelbe spröde Harz wurde mit Xylol angerieben; aus dem gleichen Lösungsmittel kristallisierte die Verbindung XII in Rhomben vom Schmp. 209°.

$C_{35}H_{40}O_4$. Ber. C 80,12, H 7,69, Molgew. 524,7.

Gef. C 80,30, H 7,72, Molgew. 502.

4. *Einwirkung von Carbamid auf den 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther XVIII.*

0,5 g Dibenzyläther XVIII und 1,5 g Carbamid wurden 2 Stdn. auf 160° erhitzt und wie unter Punkt 1 a aufgearbeitet. 74%ige Ausbeute an Oxybenzylcarbamid III.

5. *Einwirkung von p-Toluidin auf Phenolalkohole und Dioxydibenzyläther.*

a) 0,5 g Dioxydibenzyläther XVIII und 1,0 g p-Toluidin wurden 1½ Stdn. auf 160° erhitzt. Aufarbeitung wie unter Punkt 2 b. Ausbeute an Oxybenzyltoluidid V: 73%. Schmp. 98°.

b) 0,5 g Härtingsprodukt XIX und 3,5 g p-Toluidin 2 Stdn. bei 160°. Aufarbeitung wie unter 2 h. Ausbeute an Bis-toluidid XVII 43%. Schmp. 108,5°.

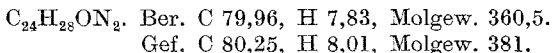
c) 0,5 g p-tert.-Butylphenoldialkohol und 1,5 g p-Toluidin. Wie oben. Ausbeute an Toluidid XVII 55%. Schmp. 108,5°.

d) 0,5 g 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol und 1,0 g p-Toluidin wie oben. Oxybenzyltoluidid V in 55%iger Ausbeute.

e) 0,5 g p-Kresoldialkohol XX und 1,5 g p-Toluidin, wie oben. Bis-toluidid XXII in 40%iger Ausbeute. Nadeln aus Methanol. Schmp. 118°.



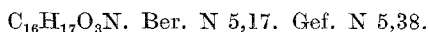
i) 1,0 g 3,5-Xylenoldialkohol XXI und 3,0 g p-Toluidin. 1½ Stdn. bei 135 bis 140°. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute an 2,6-Bis-(p-toluidino-methyl-benzyl)-3,5-dimethylphenol XXIII: 50%. Nadeln aus Cyclohexan. Schmp. 134°.



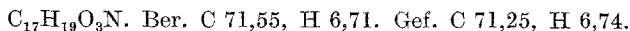
g) Der o-Kresoldialkohol, sein Härtingsprodukt und die Alkohole XXIV und XXVI ergeben bei gleicher Behandlung nur amorphe Produkte.

6. *Einwirkung von Anthranilsäure und Anthranilsäuremethylester auf Oxybenzylalkohole und Dioxydibenzyläther.*

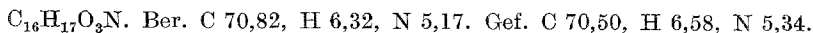
a) 1,0 g 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol XXIV und 2,0 g Anthranilsäure wurden mit 10 cm³ n-Butanol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel im Vak. abgedunstet, durch Auskochen mit Wasser die Anthranilsäure aus dem Rückstand entfernt und die N-4-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-anthranilsäure XXV aus Benzol in kleinen Nadeln mit dem Schmp. 173° erhalten. Ausbeute 80%. Die alkohol. Lösung von XXV zeigt starke blaue Fluoreszenz.



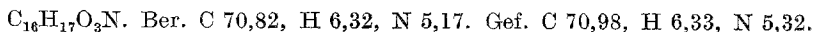
b) 0,5 g Alkohol XXIV mit 1,0 g Anthranilsäuremethylester 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation im Vak. wurde aus Alkohol-Wasser die Verbindung XXVIII in farblosen Nadeln vom Schmp. 115° erhalten. Ausbeute 52%.



c) 0,5 g 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzylalkohol XXVI mit 1,0 g Anthranilsäure in 5 cm³ Benzylalkohol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Die 4-Oxy-2,5-dimethyl-benzyl-anthranilsäure XXVII kristallisiert dann in kleinen Nadeln mit Schmp. 186°. Ausbeute 45%. Die alkohol. Lösung der Verbindung XXVII zeigt starke blaue Fluoreszenz.



d) 0,5 g 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol und 1,0 g Anthranilsäure wie unter a behandelt. Die Oxybenzylanthranilsäure XXIX kristallisiert aus Benzol-Petroläther in Nadeln vom Schmp. 165°. Ausbeute 56%. Die alkohol. Lösung der Verbindung XXIX fluoresziert blau.



e) 0,5 g Dioxydibenzyläther XVIII und 2,0 g Anthranilsäure in 8 cm³ n-Butanol 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie unter a. Ausbeute an Oxybenzylanthranilsäure XXIX: 30%. Schmp. 165°.

f) Das Härtingsprodukt des o-Kresoldialkohols sowie das Ätherkettenprodukt XIX ergaben bei gleicher Umsetzung mit Anthranilsäure bzw. deren Ester nur amorphe Produkte.