

Über die Struktur der künstlichen Harze.

3. Mitteilung: Zum Abbau von Dioxydibenzyläthern.

Von

G. Zigeuner und H. Weichsel.

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

(Eingelangt am 23. April 1955.)

Resole und Resitole mit reaktiven Kernstellen werden durch 2,4-Dimethylphenol und Phosphoroxychlorid glatt zu den entsprechenden Methylenverbindungen abgebaut. Diese Methode stellt eine Möglichkeit zur Konstitutionsermittlung von Resolen und Resitolen polyreaktiver Phenole dar. An den Umsetzungsprodukten der Oxymethylverbindungen des 3,5-Dimethylphenols mit 2,4-Dimethylphenol sind Anomalien zu beobachten, welche eventuell auf sterischen Effekten beruhen könnten.

Nach *K. v. Auwers*¹ werden Phenolalkohole und Dioxydibenzyläther durch HBr in Oxybenzylbromide überführt. Ebenso verhalten sich, wie *A. Zinke*^{2, 3} und *E. Ziegler*^{4, 5} zeigen konnten, die bei Härtung von Bisoxymethylphenolen (p-tert.-Butylphenol-dialkohol, o-Kresol-dialkohol) entstehenden kettenförmigen Verbindungen, in welchen die Phenolkerne durch Ätherbrücken verknüpft sind. Aus dem Auftreten der Oxybenzylhalogenide konnten wertvolle Aussagen über die chemische Natur der genannten Härtungsprodukte gemacht werden.

¹ *K. v. Auwers*, Ann. Chem. **301**, 203 (1898). — *K. v. Auwers* und *H. Erklentz*, Ann. Chem. **302**, 107 (1898). — *K. v. Auwers* und *F. A. Traun*, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 3316 (1899).

² *A. Zinke*, *M. Tomio* und *K. Lercher*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 151 (1942).

³ *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 264 (1944); Mh. Chem. **78**, 317 (1947).

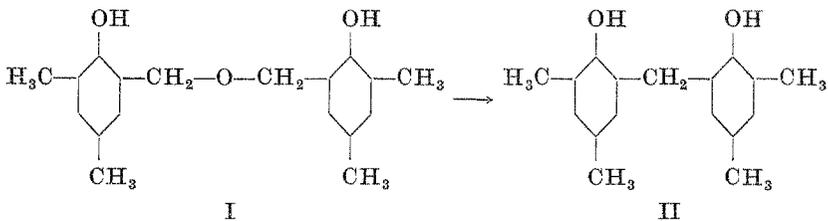
⁴ *E. Ziegler* und *I. Hontschik*, Mh. Chem. **78**, 325 (1947).

⁵ *E. Ziegler* und *R. Kohlhauser*, Mh. Chem. **79**, 92 (1947).

Anlässlich von Versuchen über Nachweismöglichkeiten von Phenolharzen sollte auch der Abbau von Resolen und Resitolen studiert werden, welche bei Umsetzung von mehrfach reaktiven Phenolen mit Formaldehyd entstehen. Da jedoch in diesen Verbindungen reaktive o- und p-Stellen vorhanden sein dürften und daher bei Einwirkung von HBr Sekundärreaktionen der gebildeten Pseudophenolhalogenide mit den freien Kernstellen zu erwarten waren^{6, 7}, wurde eine weitere Abbaumethode von CH₂-O-Bindungen in Phenol-Formaldehyd-Kondensaten entwickelt.

Hier reagieren sowohl CH₂OH-Gruppen als auch Dimethylenätherbrücken von Phenoplasten mit POCl₃ und 2,4-Xylenol in glatter Weise zu den entsprechenden Methylenverbindungen⁸, ohne daß Sekundärreaktionen (vgl. oben) eintreten würden. Diese Methode stellt ein wertvolles Hilfsmittel zum Studium der genannten Resole und Resitole dar.

Die zunächst durchgeführten Modellversuche zeigten folgendes Bild: Der 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther I wird durch 2,4-Dimethylphenol und POCl₃ glatt in das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan II überführt⁹. Ebenso reagiert der von *H. v. Euler*, *E. Adler* und *B. Bergström*¹⁰ entdeckte cyclische Äther III unter Bildung der entsprechenden Methylenverbindung IV.



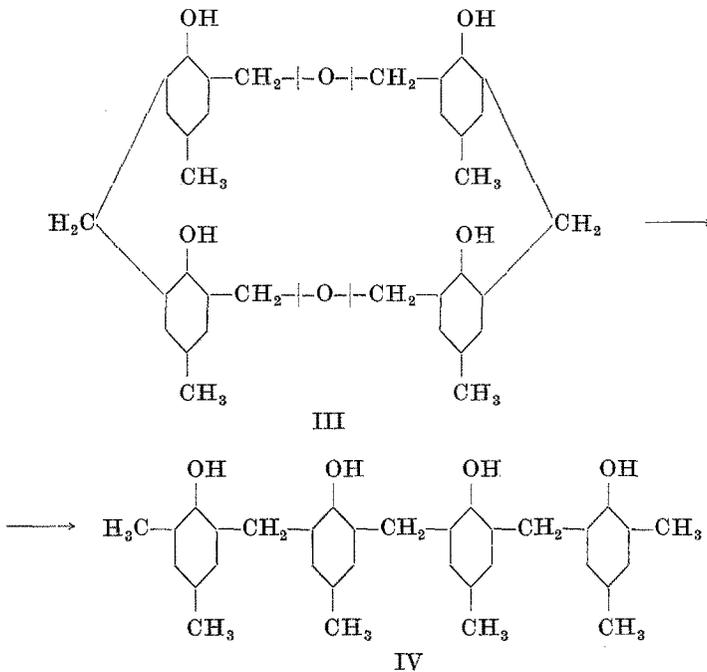
⁶ So kann z. B. aus dem 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethylphenol das entsprechende Oxybenzylhalogenid nur bei Temperaturen von -10° erhalten werden, während bei etwas höheren Temperaturen Verharzung eintritt. *S. R. Finn*, *G. J. Lewis* und *N. J. L. Megson*, *J. Soc. Chem. Ind.* **69**, 131 (1950).

⁷ Auch wird sich die Aufarbeitung eines Gemisches von Oxybenzylhalogeniden nicht immer einfach gestalten, da diese sehr empfindlich sind. Es soll jedoch auch der HBr-Abbau von Resolen und Resitolen mehrfach reaktiver Phenole studiert werden.

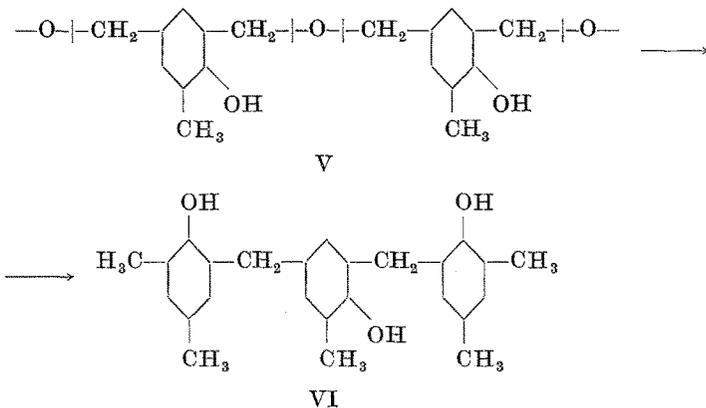
⁸ Vgl. *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, *Mh. Chem.* **85**, 457 (1954).

⁹ Wie *K. Hultsch*, *Kunststoffe* **37**, 205 (1947), anlässlich seiner Untersuchungen über die Säurehärtung von Resolen beobachten konnte, wird der Äther I durch 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium zum Diphenylmethan II abgebaut.

¹⁰ *H. v. Euler*, *E. Adler* und *B. Bergström*, *Ark. Kemi (Mineral. Geol.)* **14**, Ser. B, Nr. 30 (1941).

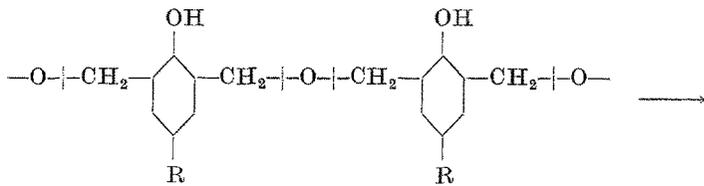


Das bei Härtung des *o*-Kresoldialkohols entstehende Ätherkettenprodukt V⁵ wird ebenso wie der *o*-Kresoldialkohol zum 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-6-methylphenol VI umgewandelt. Auch das Äther-

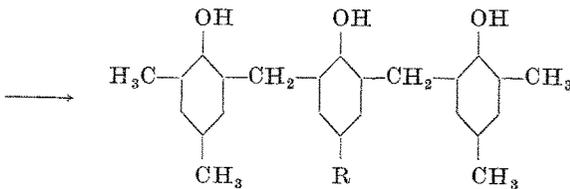


kettenprodukt VII³ erleidet die analoge Spaltung. Ein aus *p*-tert.-Butylphenol und Formaldehyd (Molverh. 1 : 2) nach technischen Vorschriften dargestelltes Resol ergab ebenso wie das aus demselben durch Härtung bei 140° gewonnene Resitol als Spaltprodukt das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-

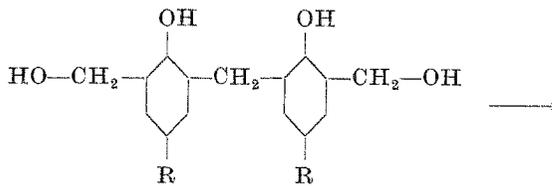
dimethylbenzyl)-4-tert.-Butylphenol VIII. Dieser Befund spricht für die Ätherstruktur VII des letztgenannten Phenoplastes, da sich bei Vorhandensein von Methylenebrücken neben Dimethylenätherbrücken auch das 2,2'-Dioxy-3,3'-bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-5,5'-di-tert.-butyldiphenylmethan X bilden müßte. Das Auftreten von X konnte jedoch bei den oben genannten Umsetzungen nicht nachgewiesen werden. X wurde aus dem 2,2'-Dioxy-3,3'-bisoxymethyl-5,5'-di-tert.-butylphenol IX durch Umsetzung mit 2,4-Xylenol und POCl_3 gewonnen.



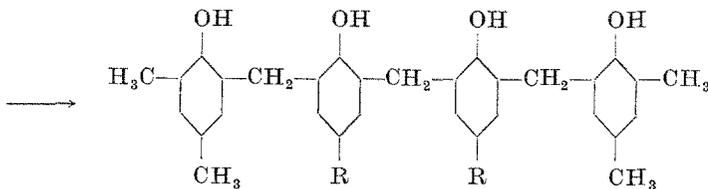
VII



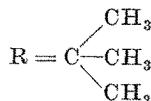
VIII



IX



X



Nach dem Studium der Modelle wurde versucht, die Struktur der bei Umsetzung von 3,5-Xylenol mit Formaldehyd entstehenden Resole und Resitole durch Spaltung mit 2,4-Xylenol und POCl_3 aufzuklären. Hier war es zunächst notwendig, die einzelnen Oxybenzylverbindungen XII, XIV, XVI, XVIII und XIX darzustellen, da deren Auftreten bei Reaktion der genannten Phenoplaste mit 2,4-Xylenol zu erwarten war. Das 2,2'-Dioxy-4,6,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan XII und das 2,4'-Dioxy-3,5,2',6'-tetramethyl-diphenylmethan XIV wurde durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole XI und XIII mit 2,4-Dimethylphenol und POCl_3 erhalten. Das 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethylphenol XVI und das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethylphenol XVIII entstehen auf analoge Weise aus dem Monoalkohol XV bzw. dem 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethylphenol XVII. Das 2,4,6-Tris-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethylphenol XIX bildet sich durch Umsetzung der Oxybenzylverbindungen XII, XIV, XVI und XVIII mit dem 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol bzw. dem 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylchlorid.

Die 2,6-Bis-oxymethylverbindung XVII wurde erstmals von *K. v. Auwers*¹¹ neben dem 4-Oxy-2,6-dimethylalkohol XIII erhalten, jedoch als 2,4-Bisoxymethyl-3,5-dimethylphenol angesehen. *S. R. Finn*, *G. J. Lewis* und *N. J. L. Megson*⁶ und *S. R. Finn* und *G. J. Lewis*¹² haben dann die Struktur XVII des Dialkohols bewiesen.

Zur Bestätigung dieser Ansicht haben wir das 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XX in das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XXI übergeführt und die Verbindung XXI zum 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol XVIII dehalogeniert.

Weiters wurde das 4-Benzolazo-3,5-dimethylphenol XXII mit Formaldehyd zum 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazophenol XXIII umgesetzt; XXIII entsteht auch bei direkter Kupplung des Dialkohols XVII¹³.

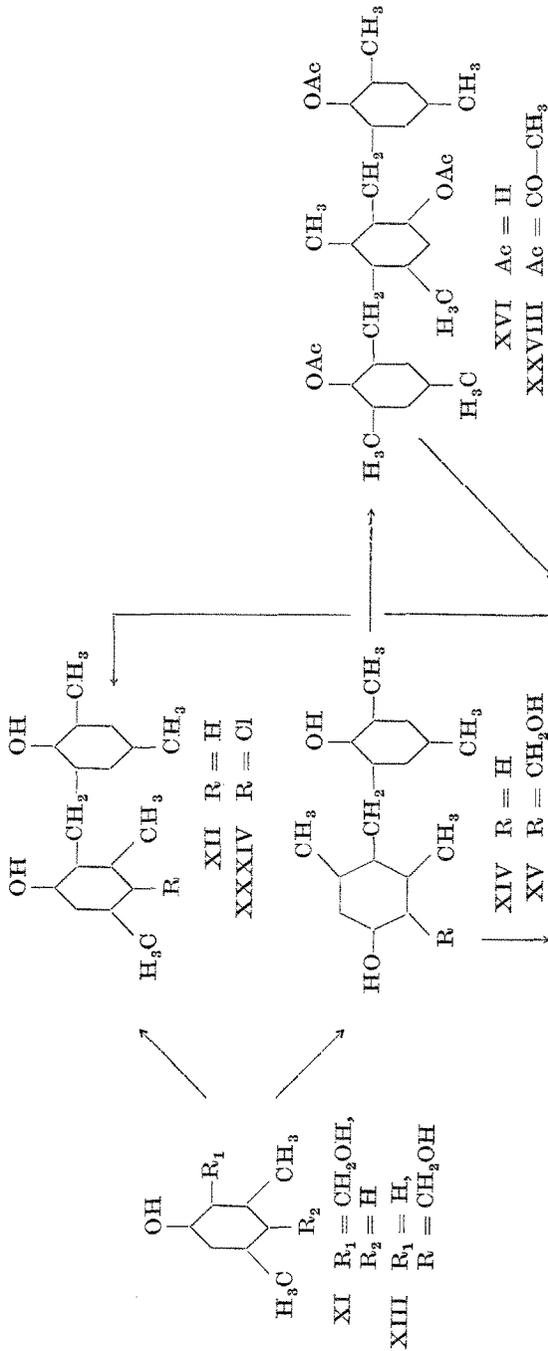
Der Benzolazo-dialkohol XXIII gibt beim Acetylieren das Diacetat XXIV. Die Konstitution von XXIV wurde durch Verseifung mit alkohol. Lauge zum 2,6-Bis-äthoxymethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazophenol XXV bewiesen¹⁴. XXV kann auch durch Behandlung des Dialkohols XXIII mit Äthanol und Salzsäure gewonnen werden.

¹¹ *K. v. Auwers*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2534 (1908).

¹² *S. R. Finn* und *G. J. Lewis*, J. Appl. Chem. **1**, 524 (1951).

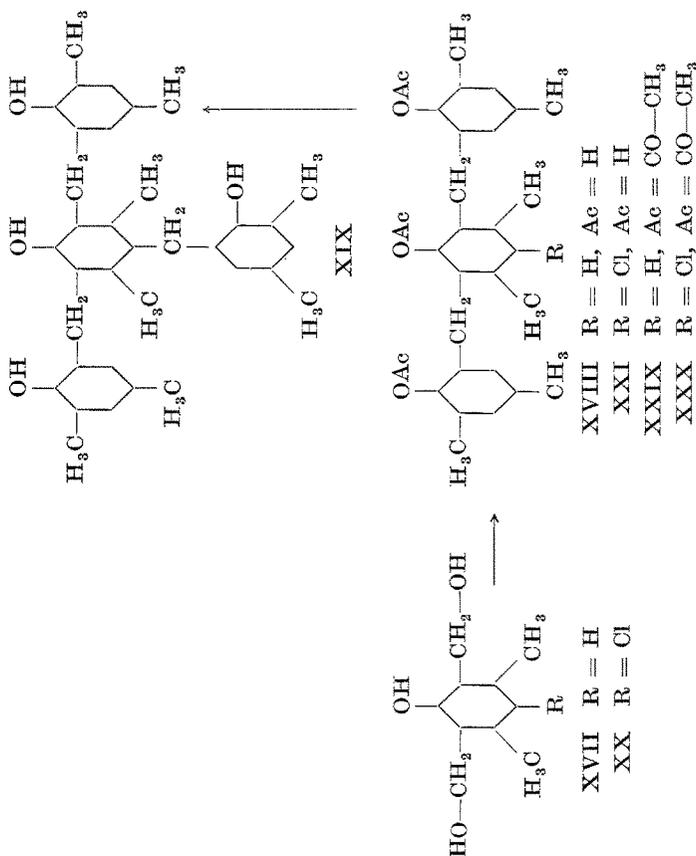
¹³ Vgl. *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Über die Einwirkung von Benzoldiazonium-Verbindungen auf Phenolalkohole, Mh. Chem. **79**, 42, 358 (1947). — *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, ebenda 89.

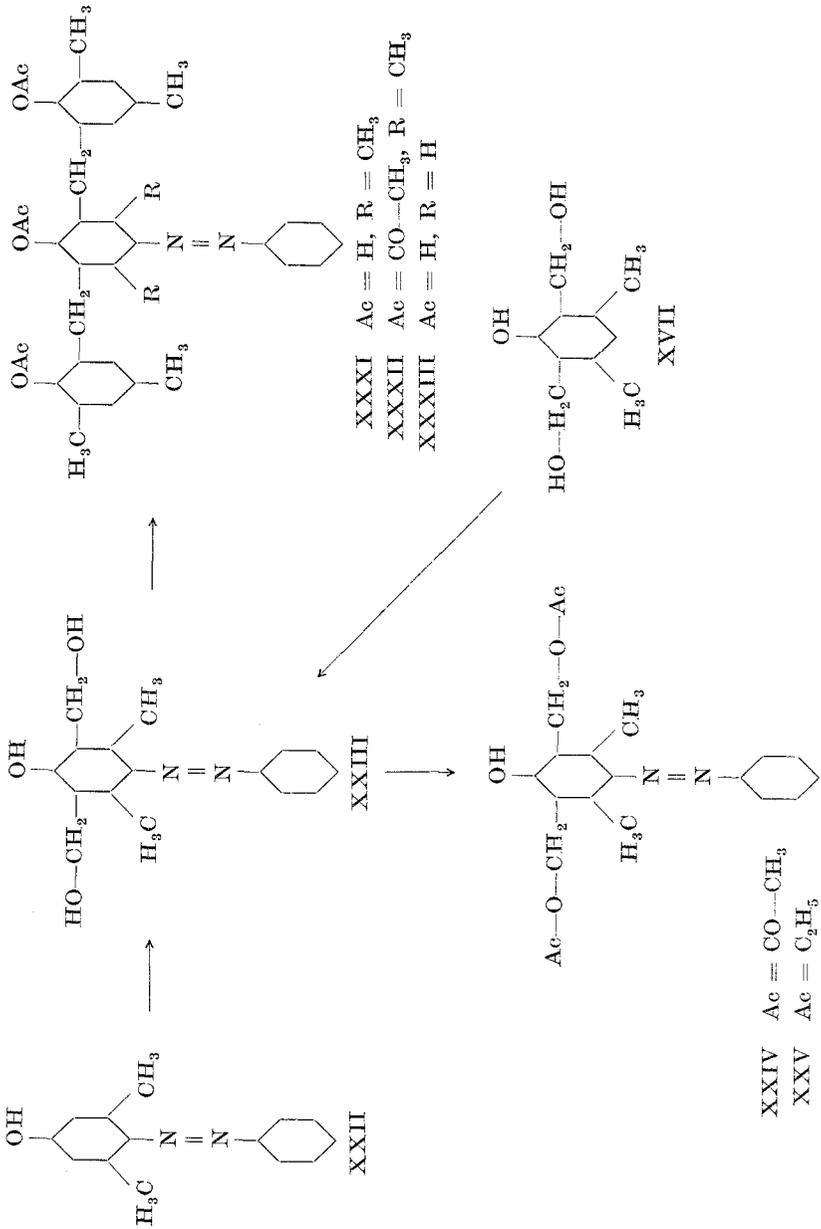
¹⁴ Bei Behandlung von acylierten Methylolgruppen von Benzolazo-oxybenzylestern mit alkohol. Lauge werden diese in Äthoxymethylgruppen überführt, während freie Methylole (am Beispiel von XXIII bewiesen) nicht verändert werden.



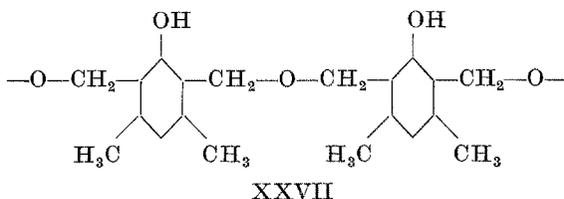
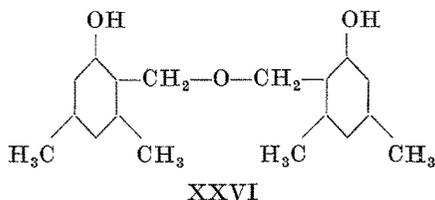
Resole und Resitole des 3,5-Dimethylphenols.

Das aus 3,5-Dimethylphenol mit der äquimol. Menge Formaldehyd entstehende Resol A wird ebenso wie das daraus gewonnene Resitol A₁ (Härtungstemperatur in allen Fällen 100°) durch 2,4-Dimethylphenol und POCl₃ ausschließlich zum 2,2'-Dioxy-4,6,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan XII abgebaut. Das im Molverhältnis 1 : 2 dargestellte Resol B gibt bei gleicher Behandlung die Zweikernverbindung XII, das daraus gewonnene Resitol B₁ jedoch das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethylphenol XVIII. XVIII bildet sich auch bei Umsetzung des im Molverhältnis 1 : 3 gewonnenen Resols C bzw. Resitols C₁. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei Umsetzung des 3,5-Dimethylphenols mit Formaldehyd und Alkali unter technischen Bedingungen (Resole A, B, C) ausschließlich die o-Stellen des Phenols reagieren und weiters in den Resitolen A₁, B₁, C₁ nur Verknüpfung der Methylolgruppen unter





Dimethylenätherbildung erfolgt, während die p-Stellen nicht in die Reaktion eingreifen. Das Resol A dürfte neben dem o-Monoalkohol XI auch die Ätherstufe XXVI enthalten, während im Resitol A₁ zum Großteil die Ätherstufe XXVI vorliegen dürfte. Das Resol B ist analog A zusammengesetzt, enthält jedoch noch freien Formaldehyd, der bei Härtung in B₁ eingebaut wird.



In B₁ liegt demnach eine kettenförmige Verbindung vor, in welcher die Xylenolreste durch Dimethylätherbrücken (XXVII) verknüpft sind. Das Resol C ist wahrscheinlich aus dem Dialkohol XVII neben Ätherketten niedrigeren Kondensationsgrades (XXVII) zusammengesetzt; das Resitol C₁ wird als Mehrkernäther XXVII vorliegen, dessen Kettenlänge jedoch größer als diejenige von B₁ sein dürfte.

Sterische Effekte.

Am Verhalten der Verbindungen XVI und XVIII konnten Anomalien beobachtet werden, welche durch sterische Effekte im Sinne *Megsons*¹⁵ verursacht sein könnten. So fällt das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVIII aus wäbr. Alkohol in Nadeln mit einem Schmp. von 170° (XVIII_c) an, während aus Cyclohexan Blättchen mit einem solchen von 186° (XVIII_t) entstehen. Wird XVIII_c über den Schmp. erhitzt und hierauf erstarren gelassen, so schmilzt die Probe bei neuerlichem Erhitzen bei 186° (XVIII_t). Beide Verbindungen (XVIII_c, XVIII_t) liefern dasselbe Acetat XXIX vom Schmp. 177°.

Das 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVI wird aus verschiedenen Lösungsmitteln nur in einer Form XVI_c vom Schmp. 171° erhalten. Wird jedoch die Schmelze abgekühlt und nochmals erhitzt, so zeigt sich nun ein Schmp. von 188° (XVI_t). Bei Umkristallisation wird diese Verbindung XVI_t wieder in die niedrigschmelzende Form XVI_c überführt.

¹⁵ N. J. L. Megson, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 155 (1948).

Werden XVI_c als auch XVI_t mit siedendem Essigsäureanhydrid übergossen und erhitzt, so entsteht das Acetat XXVIII (Schmp. 180°), welches durch Verseifen in die Verbindung XVI_c überführbar ist.

Diese Beobachtungen könnten dahin ausgelegt werden, daß die Verbindungen XVI_c und $XVIII_c$ in Cis-Formen im Sinne *Megsons*¹⁵ vorliegen, während XVI_t und $XVIII_t$ die entsprechenden Trans-Formen darstellen. Die Acetate XXVIII und XXIX würden sich von den Trans-Formen ableiten. Auch die Acetate XXX und XXXII könnten in Trans-Form vorliegen, während die Ausgangskörper XXI und XXXI die Cis-Form darstellen würden, da die Schmelzpunkte von XXX und XXXII höher als diejenigen der Ausgangsverbindungen XXI und XXXI liegen.

Die Verbindung XXXI hält außerordentlich zäh 1 Mol Wasser fest und könnte eventuell als Einschlußverbindung (Cis-Form) vorliegen. Hierfür würde sprechen, daß der Benzolazo-Körper XXXIII diese Eigentümlichkeit nicht aufweist¹⁶.

Die hier gebrachten Annahmen sollen eine Diskussionsgrundlage zu weiteren Arbeiten in der von *Megson*¹⁵ angeregten Forschungsrichtung bilden. Sichere Aussagen können jedoch erst nach Durchführung weiterer Experimente gemacht werden, an welchen derzeit am hiesigen Institut gearbeitet wird.

Experimenteller Teil.

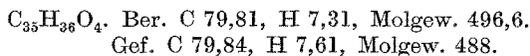
Mikroanalysen: *R. Kretz*.

1. Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol und $POCl_3$ auf Oxybenzylalkohole und Dimethylenäther.

a) 0,5 g 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther I wurden mit 1,5 g 2,4-Dimethylphenol und 2,5 g $POCl_3$ 2 Stdn. auf 50° erwärmt, hierauf vorsichtig in 200 ccm Wasser eingetragen, wasserdampfdestilliert, wobei das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan II zurückblieb. Schmp. 148° . Ausbeute 88%.

Ebenso reagiert der 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol.

b) 1,0 g cyclischer Äther III mit 5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g $POCl_3$ wie oben. Das 2,2'-Dioxy-3,3'-bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-5,5'-dimethyl-diphenylmethan IV wird aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 204° erhalten. Ausbeute 79%.



Analog reagiert das 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan.

c) 1,0 g Ätherkettenprodukt V mit 5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g $POCl_3$ 1 Std. bei 10° und 2 Stdn. bei 20° behandelt. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute an 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-6-methyl-phenol VI: 77%. Schmp. 158° . In der gleichen Weise reagiert das 2,4-Bisoxymethyl-6-methyl-phenol.

¹⁶ Näheres über diesen Fragenkomplex vgl. *H. Weichsel*, Dissertation Graz (1955).

d) 1,0 g Ätherkettenprodukt VII, 2,0 g 2,4-Dimethylphenol, 5,0 g POCl₃ 2 Stdn. 50°. Aufarbeitung wie oben. Aus Cyclohexan fällt das 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-4-tert.-butyl-phenol VIII in Spießen vom Schmp. 182° an. Ausbeute 93%.

C₂₈H₃₄O₃. Ber. C 80,34, H 8,19. Gef. C 80,52, H 7,89.

Ebenso verhalten sich der p-tert. Butylphenoldialkohol, das aus 1 Mol p-tert. Butylphenol und 2 Mol Formaldehyd erhaltene Resol, sowie das aus diesem dargestellte Resitol.

e) 1,0 g 2,2'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl-5,5'-di-tert.-butyl-diphenyl-methan IX, 5,0 g 2,4-Dimethylphenol, 5,0 g POCl₃. Aus Benzin fallen Lanzetten des 2,2'-Dioxy-3,3'-bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-5,5'-di-tert.-butyl-diphenylmethans X vom Schmp. 186° an. Ausbeute 70%.

C₃₉H₄₈O₄. Ber. C 80,65, H 8,33, Molgew. 580.
Gef. C 80,95, H 8,27, Molgew. 565,5.

2. 2,2'-Dioxy-4,6,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan XII.

a) 0,6 g 2-Oxy-4,6-dimethyl-benzylalkohol XI, 2,5 g 2,4-Dimethylphenol, 2,5 g POCl₃ 1 Std. bei 50°. Aus Cyclohexan wurde Verbindung XII in Nadeln vom Schmp. 147° erhalten. Ausbeute 60%.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79,65, H 7,86. Gef. C 79,70, H 7,89.

b) 0,5 g 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol, 2,5 g 3,5-Dimethylphenol, 2,5 g POCl₃. Ausbeute an Verbindung XII: 65%.

c) 1,0 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol und 5,0 g 4-Chlor-3,5-dimethylphenol mit 5,0 g POCl₃ 1 Std. auf 50° erwärmt. Das 2,2'-Dioxy-3,5,4',6'-tetramethyl-5'-chlor-diphenylmethan XXXIV fiel in Nadeln vom Schmp. 169° in 71%iger Ausbeute an.

C₁₇H₁₉O₂Cl. Ber. C 70,21, H 6,59. Gef. C 70,31, H 6,52.

0,5 g XXXIV in 15 ccm 25%iger NaOH gelöst, mit 0,4 g Raney-Ni: Al (50:50) 8 Stdn. auf 120 bis 150° im Autoklaven erhitzt. Nach Neutralisation mit HCl und Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser fiel die Verbindung XII vom Schmp. 147° in 40%iger Ausbeute an¹⁷.

3. 2,4'-Dioxy-3,5,2',6'-tetramethyl-diphenylmethan XIV.

1,0 g 4-Oxy-2,6-dimethyl-benzylalkohol XIII mit 5,0 g POCl₃ und 5,0 g 2,4-Dimethylphenol. 65% Ausbeute. Nadeln aus Alkohol-Wasser. Schmp. 142°.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79,65, H 7,86, Molgew. 256,3.
Gef. C 79,70, H 8,03, Molgew. 262.

4. 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVI.

1,3 g Zweikern XIV wurden mit 4 ccm 10%iger NaOH und 0,8 ccm 40%igem Formalin 3 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Hierauf wurde mit CO₂ neutralisiert, wobei der Monoalkohol XV anfiel. 1,0 g XV mit

¹⁷ S. R. Finn und J. W. G. Musty, J. Appl. Chem. **2**, 88 (1952), haben erstmals die Dehalogenierung von Halogenphenolalkoholen usw. mit Raney-Nickel bei gewöhnlichem Druck beschrieben.

5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g POCl_3 1 Std. bei 50° . Aus Alkohol-Wasser fällt die Verbindung XVI_c in Nadeln vom Schmp. 171° an. Ausbeute 72%.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 79,96, H 7,75, Molgew. 390,5.
Gef. C 80,09, H 7,61, Molgew. 397.

Erhitzt man XVI_c auf 171° und läßt die Schmelze wieder erstarren, so schmilzt dieses Kristallinat bei 188° (XVI_t). Beim Umkristallisieren von XVI_t aus Alkohol-Wasser, Cyclohexan, Benzol-Petroläther fällt die Verbindung XVI_c vom Schmp. 171° an.

5. Acetylierung von XVI.

a) 0,5 g XVI_c mit 5,0 ccm kaltem Essigsäureanhydrid (1 Spatelspitze wasserfreies Natriumacetat) übergossen und 1 Std. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt fiel als glasartig amorphe Masse an.

b) 0,5 g XVI_c mit 5,0 ccm siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1 Std. erhitzt. Das Triacetat XXVIII kristallisiert aus Benzol-Petroläther in Blättchen. Schmp. 180° .

c) 0,5 g XVI_t wurden mit 5 ccm siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wie oben behandelt. Es fällt das Triacetat XXVIII vom Schmp. 180° an.

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6$. Ber. C 74,39, H 7,03. Gef. C 74,74, H 6,93.

Die unter a, b, c erhaltenen Acetate werden durch alkohol. Lauge zu XVI_c verseift.

6. 2,6-Bis-(2-oxymethyl-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XVIII.

1,0 g 2,6-Bis-oxymethyl-3,5-dimethyl-phenol XVII wurden mit 5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g POCl_3 2 Stdn. bei 50° behandelt und wie oben aufgearbeitet. Aus Alkohol-Wasser fällt XVIII_c in Nadeln vom Schmp. 170° an.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 79,96, H 7,75, Molgew. 390,5.
Gef. C 80,14, H 7,82, Molgew. 396.

Beim Erhitzen von XVIII und anschließender Abkühlung erstarrt die Probe kristallin und schmilzt bei neuerlichem Erhitzen bei 186° (XVIII_t). Beim Umkristallisieren von XVIII_c aus Cyclohexan oder Methylcyclohexan fällt XVIII_t in Blättchen vom Schmp. 186° an.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Gef. C 80,23, H 7,92, Molgew. 371.

Beim Umkristallisieren von XVIII_t aus Alkohol-Wasser resultiert wieder XVIII_c .

7. Trisacetat XXIX.

a) 0,8 g XVIII_c wurden mit 8,0 ccm Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat zum Sieden erhitzt. 97% Ausbeute an XXIX; Balken aus Eisessig-Wasser vom Schmp. 177° .

b) 1,0 g XVIII_t analog behandelt, ergibt Acetat XXIX vom Schmp. 177° in 98%iger Ausbeute.

$\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6$. Ber. C 74,39, H 7,03, Molgew. 516.
Gef. C 74,32, H 7,19, Molgew. 520.

Beim Verseifen der nach a und b erhaltenen Acetate mit alkohol. Lauge entsteht je nach Wahl des Lösungsmittels beim Umkristallisieren XVIII_c und XVIII_t .

8. 2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XXI.

a) 1,0 g 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol XX mit 5,0 g 2,4-Dimethylphenol und 5,0 g POCl_3 wie oben. Die Verbindung XXI kristallisiert aus Benzol-Petroläther in Nadeln vom Schmp. 193° .

$\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. C 73,84, H 6,88. Gef. C 73,80, H 7,07.

0,5 g XXI wurden in 15 ccm 25%iger NaOH und 0,2 g Raney-Ni : Al (50 : 50) 4 Stdn. im Autoklaven bei 120° erhitzt. Hierauf nochmals mit 2 ccm Lauge und 0,2 g Legierung versetzt und wieder 4 Stdn. auf 120 bis 150° erhitzt. Die Dreikernverbindung XVIII fiel aus Alkohol-Wasser in Nadeln vom Schmp. 170° an.

b) 0,5 g Verbindung XXI mit 5,0 ccm Essigsäureanhydrid wie oben behandelt, das Acetat XXX kristallisiert aus 90%iger Essigsäure in Nadeln vom Schmp. 195° .

$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{Cl}$. Ber. C 69,74, H 6,40. Gef. C 69,76, H 6,53.

9. 2,4,6-Tris-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol XIX¹⁸.

a) 4,0 g Zweikernverbindung XIV und 4,75 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-alkohol wurden in 30 ccm Benzol gelöst, mit trockenem HCl gesättigt, 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten fiel Verbindung XIX in feinen Kristallen an. Aus Xylol Rhomben, Schmp. 209° . Ebenso entsteht XIX beim Verschmelzen des Diphenylmethans XIV mit dem 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid.

b) Werden die Verbindungen XII, XVI, XVIII mit der berechneten Menge 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylchlorid auf dem Wasserbad verschmolzen, so entsteht in jedem Falle die Vierkernverbindung XIX.

c) Bei Acetylierung der Vierkernverbindung XIX fiel ein glasig amorphes Acetat an, welches durch alkohol. Lauge wieder in den Ausgangskörper XIX rückführbar ist.

10. 2,6-Bisoxymethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazo-phenol XXIII.

a) 3,0 g 4-Benzolazo-3,5-dimethyl-phenol XXII wurden mit 15 ccm 5%iger NaOH und 3 ccm 40%igem Formalin 8 Stdn. bei 50° stehengelassen; nach Ansäuern mit Essigsäure wurde aus Benzol, Xylol oder Alkohol-Wasser die Verbindung XXIII in roten Lanzetten vom Schmp. 154° erhalten. Ausbeute 65%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 67,12, H 6,34. Gef. C 67,41, H 6,49.

b) 2,0 g Dialkohol XVII wurden in 60 ccm 5%iger NaOH mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Die Verbindung XXIII fällt in 88%iger Ausbeute mit Schmp. 154° an.

Gef. C 67,38, H 6,28.

c) Bei Acetylierung des nach Punkt a, b erhaltenen Azokörpers XXIII mit Essigsäureanhydrid fällt das Diacetat XXIV an. Aus Methanol-Wasser gelbe Nadeln, Schmp. 86° .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 64,85, H 5,99, Molgew. 370,4.

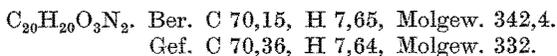
Acetat aus a. Gef. C 64,62, H 5,94, Molgew. 383.

Acetat aus b. Gef. C 64,80, H 6,15.

¹⁸ Vgl. G. Zigeuner und H. Weichsel, 2. Mitt. d. Reihe, Mh. Chem. 86, 154 (1955).

11. *2,6-Bis-äthoxymethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazo-phenol XXV.*

a) 0,2 g Acetat XXIV wurden mit 20 ccm absol. Alkohol und 0,5 g KOH 30 Min. am Wasserbad erhitzt, anschließend angesäuert, wobei XXV nach längerer Zeit in roten Stäbchen auskristallisierte. Aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 88°.

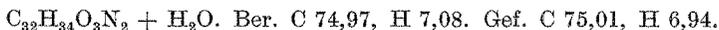


b) 1,0 g Benzolazo-Dialkohol XXIII wurde in 25 ccm konz. HCl gelöst, 14 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen und anschließend mit Alkohol das 2,6-Bis-chlormethyl-3,5-dimethyl-4-benzolazo-phenol ausgefällt. Nach Trocknen wurde in 25 ccm absol. Alkohol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Aus Methanol-Wasser Stäbchen der Verbindung XXV vom Schmp. 88°.

c) Bei Behandlung des Benzolazo-Dialkohols XXIII mit alkohol. KOH wird dieser nicht verändert.

12. *2,6-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-4-benzolazo-phenol XXXI.*

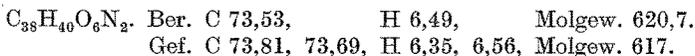
a) Je 2,0 g Benzolazo-Dialkohol XXIII (nach 10 a und 10 b dargestellt) wurden mit 10,0 g 2,4-Dimethylphenol und 10,0 g POCl₃ wie oben kondensiert. In beiden Fällen wurde die Verbindung XXXI aus Alkohol-Wasser und anschließend aus Cyclohexan in Balken vom Schmp. 160° erhalten.



Nach Trocknen im Hochvak. (80°, P₂O₅) verliert die Verbindung XXXI das Mol Wasser. Schmp. 160°.



b) *Acetylierung zum Triacetat XXXII.* Je 0,7 g der oben erhaltenen Verbindung XXXI wurden wie oben acetyliert; aus Methanol-Wasser fällt die Verbindung XXXII in Balken vom Schmp. 176° an.



Mit alkohol. Lauge wird das Acetat XXXII in die Verbindung XXXI überführt.

13. *Umsetzung von 3,5-Dimethylphenol mit Formaldehyd.*

a) *Resol A, B, C.* 15 g 3,5-Dimethylphenol wurden mit der jeweils berechneten Menge Formaldehyd (1fach, 2fach und 3fach molar) und 0,25 g NaOH 1 Std. bei 40° kondensiert. Mit Essigsäure neutralisiert, dekantiert und im Vak. (11 mm Hg) bei 30° entwässert; anschließend im Vak. auf 110 bis 120° erhitzt, bis eine Probe des Harzes bei Zimmertemp. erstarrte. Das Resol B enthält freien Formaldehyd.

b) *Resitole A₁, B₁, C₁.* Hier wurden die Resole bei 100° 1 Std. gehärtet.

c) Mit 2,4-Dimethylphenol und POCl₃ ergaben Resol A und B sowie Resitol A₁ die Zweikernverbindung XII vom Schmp. 147°, das Resol C und die Resitole B₁, C₁ die o,o'-Dreikernverbindung XVIII vom Schmp. 170°.