

## Über die Struktur der künstlichen Harze\*

VI. Mitteilung: Zum Abbau von Dimethylenätherbrücken in Phenol-Formaldehyd-Kondensaten

Von

G. Zigeuner und K. Elbel

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 31. Mai 1957)

Bei Härtung von Hydroxymethylphenolen entstehen Dimethylenäther-Verbindungen, welche durch 2,4-Xylenol und  $\text{POCl}_3$  zu definierten Spaltstücken abgebaut werden können.

Wie A. Zinke<sup>1</sup>, F. Hanus, E. Ziegler und Mitarbeiter zeigen konnten, bilden sich beim Erhitzen von Phenolalkoholen (2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzylalkohol, p-Kresoldialkohol, p-tert.-Butylphenoldialkohol u. a. m.) Mehrkernverbindungen, in welchen die Phenolkerne durch Dimethylenätherbrücken verknüpft sind. Die Struktur der genannten Kondensate wurde durch Abbau mit HBr zu den entsprechenden Hydroxybenzylbromiden sichergestellt. Ähnliche Beobachtungen machten H. v. Euler<sup>2</sup> und K. Hultsch<sup>3</sup>.

Über das Auftreten von Dimethylenätherbrücken in den Härtungsprodukten der Phenolalkohole I, IV, XIII, XVI, XIX, XXII liegen ebenfalls verschiedene Beobachtungen vor. So konnte E. Ziegler<sup>4</sup> zeigen, daß sich bei Härtung des Saligenins I der 2,2'-Dihydroxydibenzyläther II bildet. Zur Charakterisierung von I stellte der Autor<sup>4</sup> das

\* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Zusammenfassende Darstellung: A. Zinke und E. Ziegler, Wien. Chem.-Ztg. **47**, 151 (1944). — A. Zinke, J. Appl. Chem. **1**, 257 (1951). — A. Zinke und E. Ziegler, Ztg. Fette, Seifen, Anstrichmittel **52**, 588 (1950).

<sup>2</sup> H. v. Euler, Angew. Chem. **54**, 458 (1941).

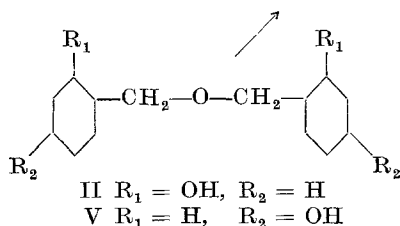
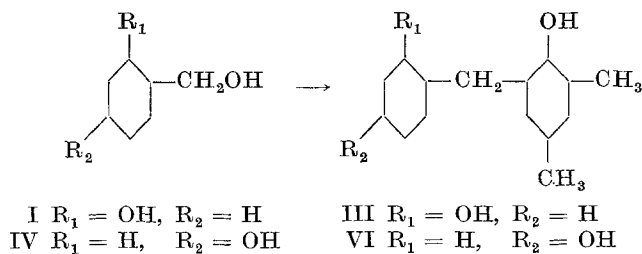
<sup>3</sup> K. Hultsch, Chemie der Phenolharze. Heidelberg: Springer-Verlag. 1950.

<sup>4</sup> E. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 841 (1941).

Dibenzoat dar. Der p-Hydroxybenzylalkohol IV wird durch Erhitzen auf 110° in den 4,4'-Dihydroxydibenzyläther V übergeführt; die Konstitution von V wurde von *Reese*<sup>5</sup> durch Synthese sichergestellt. In analoger Weise geben die Dialkohole XIII und XVI u. a. Mehrkernverbindungen (XIV, XVII), in welchen die Phenolreste durch Dimethylenätherbrücken verknüpft sind. Zu diesen Aussagen gelangte *H. Reese*<sup>5</sup> durch die Ergebnisse der papierchromatographischen Trennung der Härtingsprodukte (XIV, XVII). *H. Kämmerer* und *M. Großmann*<sup>6</sup> fanden, daß sich beim Erhitzen des Phenoltrialkohols XIX Wasser sowie sehr wenig Formaldehyd abspalten und schlossen aus dieser Tatsache sowie der Bromaufnahme bei Behandlung des Härtingsproduktes XX mit HBr auf das Vorliegen von Dimethylenätherbrücken in XX.

Schließlich haben *A. Zinke* und *F. Hanus*<sup>7</sup> die Härtung des 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetrahydroxymethyl-diphenylmethans XXII studiert und hier durch Abbau mit HBr zum 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetrabrommethyl-diphenylmethan die Ätherstruktur von XXIII bewiesen. Allerdings mußte infolge der Zersetzlichkeit des Tetrabromides auf eine weitere Reinigung desselben verzichtet werden.

Wie diese kurze Aufstellung zeigt, fehlt bisher eine einheitliche Abbau- methode, welche es ermöglicht, sämtliche der angeführten Ätherver- bindungen II, V, XIV, XVII, XX und XXIII in definierte und stabile Spaltprodukte zu überführen. Zweck dieser Arbeit war es nun, mit



<sup>5</sup> *J. Reese*, *Kunststoffe* **45**, 137 (1955).

<sup>6</sup> *H. Kämmerer* und *M. Großmann*, Dissertation von *M. Großmann*, Univ. Mainz (1954).

<sup>7</sup> *A. Zinke* und *F. Hanus*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **74**, 205 (1941).

<sup>8</sup> *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, *Mh. Chem.* **85**, 457 (1954); **86**, 585 (1955).

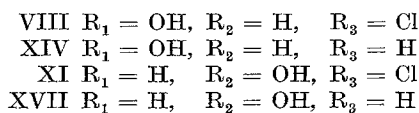
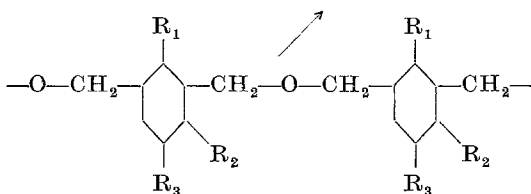
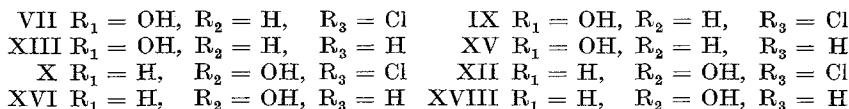
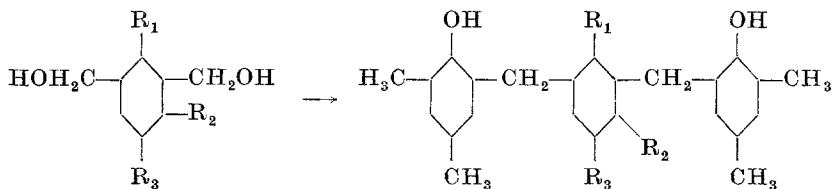
Hilfe der von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*<sup>3</sup> ausgearbeiteten Spaltmethode einen Abbau der Dimethylenätherprodukte II, V, XIV, XVII, XX und XXIII durchzuführen und so einen zusätzlichen Beweis der Dimethylenätherstruktur der genannten Kondensate zu erbringen.

Zunächst wurde der 2-Hydroxybenzylalkohol I mit  $\text{POCl}_3$  und 2,4-Xylenol zum 2,2'-Dihydroxy-3,5-dimethyl-diphenylmethan III umgesetzt. Die Ausbeute an III beweist, daß hier unter Ausschaltung der reaktiven Kernstellen des Saligenins I fast ausschließlich das Xylenol mit der Methylolgruppe von I reagiert. In gleicher Weise konnte das Salireton II in guter Ausbeute zum Diphenylmethan III abgebaut werden. Dieser Befund bestätigt die von *E. Ziegler*<sup>4</sup> angegebene Dihydroxydibenzylätherstruktur II.

Ebenso wie das Saligenin I reagiert der p-Hydroxybenzylalkohol IV mit 2,4-Xylenol und  $\text{POCl}_3$  glatt zu dem entsprechenden Spaltprodukt, dem 2,4'-Dihydroxy-3,5-dimethyl-diphenylmethan VI. VI entsteht auch bei Spaltung des nach *Reese*<sup>5</sup> durch Härtung von IV erhaltenen Harzes bzw. des 4,4'-Dihydroxydibenzyläthers VI.

Vor Umsetzung der Phenoldialkohole XIII und XVI bzw. ihrer Härtungsprodukte XIV und XVII wurde das Verhalten des p-Chlorphenoldialkohols VII bzw. des o-Chlorphenoldialkohols X sowie der entsprechenden Härtungsprodukte VIII und XI gegenüber 2,4-Xylenol und  $\text{POCl}_3$  untersucht. Hier erfolgte Reaktion zum 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-4-chlorphenol IX bzw. 2,4-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-6-chlorphenol XII. Wie weitere, nach Abschluß der Versuche mit 2,4-Xylenol durchgeführte Experimente zeigten, entstehen bei analoger Umsetzung der Dialkohole VII und X sowie der Härtungsprodukte VIII und XI mit p-Kresol und  $\text{POCl}_3$  die entsprechenden Abbauprodukte, das 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-chlorphenol und das 2,4-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-6-chlorphenol in deutlich besserer Ausbeute als IX und XII. Diese Methode, auf deren weitere Ausarbeitung vorläufig verzichtet wurde, dürfte sich zur Aufklärung der Struktur eines technischen Dimethylenätherkondensates besser eignen als der Abbau mit 2,4-Xylenol.

Das 2,6-Bis-hydroxymethylphenol XIII ergibt ebenso wie das nach *Reese*<sup>5</sup> gewonnene Härtungsprodukt XIV das 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-phenol XV. Die relativ niedrigen Ausbeuten an XV deuten darauf hin, daß vor der Umsetzung von XIII mit dem Xylenol unter anderem eine durch das  $\text{POCl}_3$  verursachte Weiterreaktion von XIII eintritt, welche nur in geringem Maß durch die vorhandenen reaktiven Kernstellen bedingt sein dürfte (das Saligenin I bzw. der p-Hydroxybenzylalkohol reagieren trotz der vorhandenen reaktiven Kernstellen glatt zu III und VI), sondern durch eine im Vergleich zu I oder IV wesentlich erhöhte Reaktivität der Methylole verursacht sein wird;

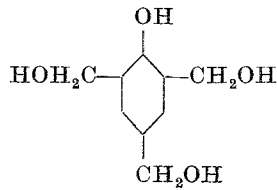


diese äußert sich in einer leichteren Abspaltbarkeit der Methylole in Form von Formaldehyd, welcher dann in verschiedenen Sekundärreaktionen weiter kondensiert.

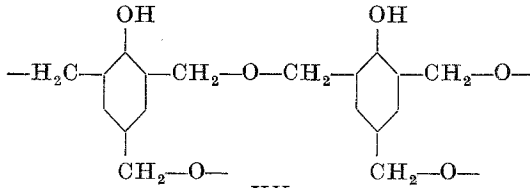
Die bei Umsetzung von XIV mit dem Xylenol erhaltene geringe Ausbeute an 3 Kern XV läßt vermuten, daß bei Härtung von XIII neben der Ausbildung von Dimethylenäthern auch eine solche von Methylenbrücken (entweder durch Reaktion von freien Kernstellen mit Methylolen und Ätherbrücken oder durch intermolekulare Reaktion von zwei Methylolen unter Abspaltung von Formaldehydhydrat) stattfindet.

Analoge Ergebnisse wurden auch bei Umsetzung des 2,4-Dimethylolphenoles XVI und seines Härtungsproduktes XVII mit  $\text{POCl}_3$  und 2,4-Xylenol erzielt. Die Ausbeuten an 2,4-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-phenol XVIII lassen ähnliche Schlüsse zu, wie sie bereits am Beispiel der Umsetzungen von XIII und XIV mit Xylenol gezogen wurden. Doch scheinen, wie die anfallende Menge an 3 Kern XVIII zeigt, die Methylole des Dialkoholes XVI bei Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  und 2,4-Xylenol stabiler zu sein als die Hydroxymethylgruppen des Dihydroxymethylphenoles XIII.

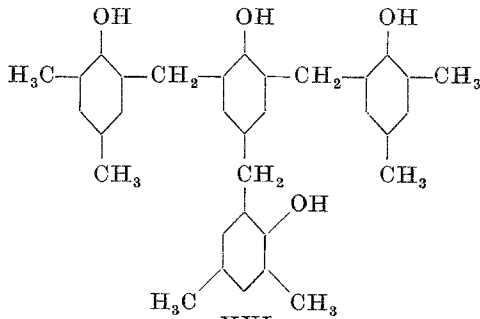
In wesentlich besseren Ausbeuten als die Dialkohole XIII und XVI läßt sich das 2,4,6-Trishydroxymethylphenol XIX mit 2,4-Xylenol und  $\text{POCl}_3$  zum 2,4,6-Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-phenol XXI umsetzen. Auch das aus XIX gewonnene Härtungsprodukt XX wird in guter Ausbeute in den 4 Kern XXI übergeführt.



XIX

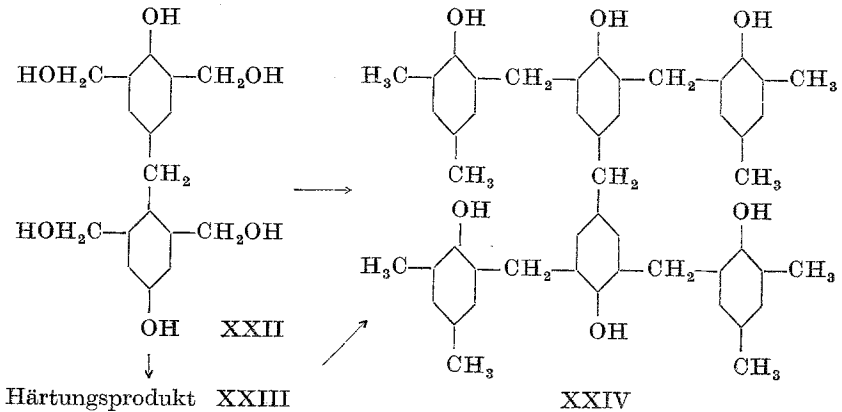


XX



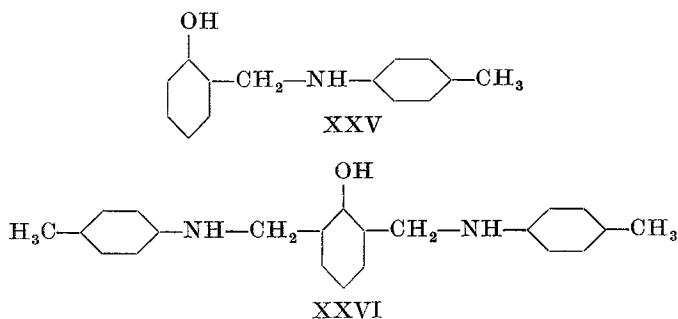
XXI

In gleicher Weise reagieren das 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetrahydroxymethyldiphenylmethan XXII sowie das nach *A. Zinke* und *F. Hanus*<sup>7</sup> gewonnene Härtingsprodukt XXIII mit 2,4-Xylenol glatt zum 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetra-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-diphenylmethan XXIV.



Abschließend kann gesagt werden, daß sich die von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*<sup>8</sup> ausgearbeitete Abbaumethode gut zum Nachweis von Dimethylenätherbrücken in den Härtingsprodukten von Phenolalkoholen (I, IV, XIII, XVI, XIX, XXII) eignet, wobei die Anwesenheit von freien Kernstellen in den Kondensaten (II, V, XIV, XVII, XX, XXIII) den Ablauf der Reaktion wenig oder nicht in entscheidendem Ausmaß beeinträchtigt. Die Befunde anderer Autoren<sup>4-7</sup> über das Auftreten von Dimethylenätherbrücken in den Kondensaten II, V, XIV, XVII, XX und XXIII konnten bestätigt werden. Zum Abbau von technischen Dimethylenätherkondensaten dürfte jedoch die Spaltmethode mit  $\text{POCl}_3$  und p-Kresol besser geeignet sein als diejenige mit  $\text{POCl}_3$  und 2,4-Xylenol.

Im Anschluß an die Beobachtungen von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*<sup>9</sup> über die Spaltbarkeit von o-ständigen Dimethylenäther- und Dimethylenaminobrücken in Phenol-Formaldehyd- bzw. Phenol-Hexa-Kondensaten durch p-Toluidin wurde versucht, die Härtingsprodukte II und XIV sowie das 2,2'-Dihydroxydibenzylamin mit p-Toluidin zu den entsprechenden p-Toluididen XXV und XXVI abzubauen. Obwohl das Saligenin I und das 2,6-Bishydroxymethylphenol XIII mit Toluidin glatt zum 2-p'-Toluidinomethylphenol XXV und 2,6-Bis-p'-toluidinomethylphenol XXVI reagieren, werden die Kondensate II und XIV bzw. das 2,2'-Dihydroxydibenzylamin sowohl unter gleichen Bedingungen als auch bei höheren Reaktionstemperaturen nicht angegriffen. Bei längerer Einwirkung von siedendem p-Toluidin tritt langsam Zersetzung ein.



Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die Dimethylenäther- und Dimethylenaminbrücken in Phenol-Formaldehyd- und Phenol-Hexamethylentetramin-Kondensaten stabiler sind als die gleichen Brücken in den Umsetzungsprodukten substituierter Phenole mit Formaldehyd bzw. Hexa. Diese Aussage wird durch eine Beobachtung *E. Ziegler*s<sup>4</sup> ergänzt, welcher bei längerem Erhitzen von Salireton II in wäßriger Natronlauge den Dihydroxydibenzyläther II unverändert zurück erhielt,

<sup>9</sup> *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, *Mh. Chem.* **86**, 154 (1955).

während der 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther bei analoger Behandlung leicht in das 2,2'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan übergeführt wird<sup>10</sup>.

### Experimenteller Teil<sup>11</sup>

Mikroanalysen: *M. Sobotka*

#### 1. 2,2'-Dihydroxy-3,5-dimethyl-diphenylmethan III

a) 0,5 g Saligenin I, 8 g 2,4-Xylenol und 2 g POCl<sub>3</sub> wurden 1 Std. auf 50° erwärmt, nach dem Abkühlen vorsichtig mit Wasser zersetzt und das Xylenol mit Wasserdampf abgetrieben. Nach Anreiben und Umkristallisieren aus Benzol fällt III in Form von Stäbchen vom Schmp. 137° aus. Ausbeute 65%.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78,97, H 7,07. Gef. C 78,75, H 7,13.

b) 0,5 g Salireton wie unter 1 a behandelt. Ausbeute 50%. Mischschmp. mit 1 a: 137°.

c) Diacetat von III: 1,5 g III mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und einer Spatelspitze wasserfreiem Na-Acetat 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Aus Petroläther Kristalle vom Schmp. 66°.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73,04, H 6,45. Gef. C 72,82, H 6,40.

#### 2. 2,4'-Dihydroxy-3,5-dimethyl-diphenylmethan VI

a) 0,5 g p-Hydroxybenzylalkohol IV mit 5 g 2,4-Xylenol und 2 g POCl<sub>3</sub> wie unter 1 a. Aus wäbr. Alkohol Stäbchen vom Schmp. 128°. Ausbeute 45%.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78,91, H 7,07. Gef. C 79,20, H 7,21.

b) 0,5 g Dimethylenäther V wie bei 1 a. Schmp. und Mischschmp. mit 2 a: 128°, Ausbeute 41%.

c) Acetat von VI: 2 g VI wie unter 1 c. Kristalle aus Benzin-Essigester 12:1.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73,04, H 6,45. Gef. C 73,40, H 6,79.

#### 3. 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-4-chlorphenol IX

a) 1 g Dialkohol VII mit 8 g 2,4-Xylenol und 5 g POCl<sub>3</sub> wie 1 a. Ausbeute an IX: 52%. Umkristallisiert aus CCl<sub>4</sub>. Schmp. 170°.

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 72,62, H 6,35. Gef. C 72,94, H 6,28.

b) 1 g Härtingsprodukt VIII (jeweils 1 g VII im V<sub>4</sub>A-Tiegel 15 Min. bei 160°) wie 3 a. Ausbeute an IX: 38%. Schmp. und Mischschmp. mit 3 a: 170°.

c) Acetat von IX: wie 1 c. Aus Cyclohexan Kristalle vom Schmp. 150°

C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>O<sub>6</sub>Cl. Ber. C 68,80, H 5,98. Gef. C 68,96, H 5,89.

<sup>10</sup> A. Zinke und E. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 541 (1941).

<sup>11</sup> Einzelheiten in Dissertation K. Elbel, Univ. Graz (1956).

4. *2,4-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-6-chlorphenol XII*

a) 1 g o-Chlorphenoldialkohol X wie 1 a. Aus Alkohol-Wasser Kristalle vom Schmp. 151°.

$C_{24}H_{25}O_3Cl$ . Ber. C 72,62, H 6,35. Gef. C 72,37, H 6,51.

b) 1 g Härtingsprodukt XI (je 1 g X 15 Min. bei 130° im  $V_4A$ -Tiegel). Schmp. und Mischschmp. mit 4 a: 151°.

5. *2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-phenol XV*

a) 1 g Dialkohol XIII mit 10 g 2,4-Xylenol und 1 ccm  $POCl_3$  1 Std. auf 20°, 2 Stdn. auf 30°. Aufarbeitung wie 1 a. Feine Nadeln aus Benzol-Cyclohexan, Schmp. 162°. Ausbeute 22%.

$C_{24}H_{26}O_3$ . Ber. C 79,52, H 7,23. Gef. C 79,64, H 7,57.

b) 0,5 g Härtingsprodukt XIV (je 1 g XIII 17 Min. bei 110 bis 114° im  $V_4A$ -Tiegel) wie 5 a. Ausbeute 17%. Schmp. und Mischschmp. mit 5 a: 162°.

c) Acetat von XIV: wie 1 c. Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 135°.

$C_{30}H_{32}O_6$ . Ber. C 73,75, H 6,60. Gef. C 73,89, H 6,91.

6. *2,4-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-phenol XVIII*

a) 1 g Bishydroxymethylphenol XVI wie 5 a. Ausbeute 34%. Umkrist. aus Benzol-Cyclohexan 2:1. Schmp. 142°.

b) 1 g Harz XVII (je 1 g XVI 30 Min. bei 110° im  $V_4A$ -Tiegel) wie 6 a. Ausbeute 25%. Schmp. und Mischschmp. mit 6 a: 142°.

c) Acetat von XVIII: wie 5 c. Schmp. 91°. Kristalle aus Benzin-Essigester 20:1.

$C_{30}H_{32}O_6$ . Ber. C 73,75, H 6,60. Gef. C 74,08, H 6,96.

7. *2,4,6-Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-phenol XXI*

a) 0,5 g Trialkohol XIX wie 1 a. Ausbeute 59%. Kristalle aus Methanol. Schmp. 186°.

$C_{33}H_{36}O_4$ . Ber. C 79,80, H 7,31. Gef. C 79,96, H 7,48.

b) 1 g Harz XX (je 1 g XIX 15 Min. bei 110° im  $V_4A$ -Tiegel) wie 7 a. Ausbeute 63%. Schmp. und Mischschmp. mit 7 a: 186°.

c) Acetat von XXI: wie 1 c. Nadeln, zu Kugeln verwachsen. Schmp. 133°.

8. *4,4'-Bishydroxy-3,5,3',5'-tetra-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-diphenylmethan XXIV*

a) 0,5 g Tetra-alkohol XXII wie 7 a. Aus Methanol Kristalle vom Schmp. 197°.

$C_{48}H_{52}O_6$ . Ber. C 79,86, H 7,11. Gef. C 80,02, H 7,24.

b) 0,5 g Harz XXIII (je 1 g XXII 45 Min. bei 145 bis 150° im  $V_4A$ -Tiegel) wie 8 a. Ausbeute 65%. Schmp. und Mischschmp. mit 8 a 197°.

c) Acetat wie 1 a. Aus Eisessig Nadeln vom Schmp. 180°.



9. *Einwirkung von p-Toluidin auf I, II, XIII, XIV*

a) 0,5 g Saligenin I mit 2 g p-Toluidin 2 Stdn. auf 140° erhitzt, das Toluidin im Vak. mit Wasserdampf abgetrieben und XXV aus Cyclohexan umkristallisiert. Lange Stäbchen, Schmp. 116°, Mischschmp. mit einem nach C. Paal und H. Senninger<sup>12</sup> dargestellten Präparat: 116°.

b) 0,5 g Salireton II wie 9 a. Keine Umsetzung, nach 1 Std. Sieden: Zersetzung.

c) 1 g 2,6-Bishydroxymethylphenol XIII mit 3 g p-Toluidin 1 Std. bei 160°. Aufarbeitung wie 9 a. Stäbchen aus Methanol. Ausbeute 34% an XXVI vom Schmp. 109°.

$C_{22}H_{24}ON_2$ . Ber. N 8,43. Gef. N 8,59.

d) 1 g XIV mit 3 g p-Toluidin 1 Std. auf 160°. Es war nicht möglich, XXVI zu isolieren. Auch Versuche unter geänderten Bedingungen blieben erfolglos.

---

<sup>12</sup> C. Paal und H. Senninger, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1804 (1894).