

Über die Struktur der künstlichen Harze, 9. Mitt.:

Über Abkömmlinge des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-3,5-dimethylphenols

Von

G. Zigeuner und M. Wilhelmi

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 1. April 1959)

In Weiterführung früherer Arbeiten werden die am 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol beobachteten Erscheinungen näher studiert und eine Anzahl von Abkömmlingen des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-3,5-dimethylphenols dargestellt. Schließlich werden Vergleiche über die Lage der OH-Absorption in den IR-Spektren der einzelnen Verbindungen gezogen.

Das 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol I liegt nach den Untersuchungen von G. Zigeuner und H. Weichsel¹ in zwei Formen vor, in Nadeln vom Schmp. 170° bzw. Blättchen vom Schmp. 186°; beide Formen geben dasselbe Acetat III vom Schmp. 180°. Die Autoren nehmen im Sinne der Theorie von N. J. L. Megson² an, daß in den erwähnten Formen *cis-trans*-Isomere vorliegen, wobei sich das Acetat III von der *trans*-Form ableitet. Wie das Stuart-Modell zeigt, müßten *cis*- und *trans*-Form des 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenols für sich beständig sein, da der Übergang der einzelnen Formen ineinander durch die Methylene des Mittelkernes weitgehend erschwert wird. Von den Acetaten ist nur dasjenige der *trans*-Form spannungsfrei realisierbar.

In weiterer Verfolgung dieses Themas wurde nun eine Reihe von Abkömmlingen des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-3,5-dimethylphenols näher

¹ G. Zigeuner und H. Weichsel, Mh. Chem. **86**, 585 (1955).

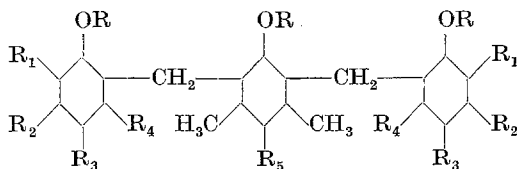
² N. J. L. Megson, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 155 (1948).

untersucht, um so weitere Beispiele über das Auftreten von zwei Formen von Derivaten des 2,6-Bis-(2-hydroxy-benzyl)-3,5-dimethylphenols zu erbringen.

Es gelang zwar, einige Dreikerne (IV, VI) zu isolieren, deren Acetate V, VII höher als die Ausgangskörper IV, VI schmelzen, doch schlugen Versuche zur Darstellung der zweiten Form fehl. Schließlich wurden noch die IR-Spektren³ der einzelnen Dreikerne aufgenommen. Obwohl die bisherigen Aufnahmen und Experimente noch keine sicheren weitgehenden Aussagen zulassen, gibt die Lage der OH-Banden der einzelnen Dreikerne doch wertvolle Hinweise.

Bei Nacharbeitung der Versuche von G. Zigeuner und H. Weichsel¹ konnte festgestellt werden, daß das 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol aus wäßrigem Alkohol als Hydrat in Nadeln anfällt, welche beim Umkristallisieren aus Cyclohexan oder Benzol unverändert wiedererhalten werden können. Das Hydrat verliert beim Erwärmen um 155° Wasser und geht in gipsartige (keilförmige) Kristalle vom Schmp. 170° (Form I) über. Form I kann auch durch längeres Behandeln des Hydrates in siedendem Cyclohexan erhalten werden. Bei 170° geht Form I in Platten der Form II vom Schmp. 187° über, welche durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln wieder in I übergehen. Erst bei Anwesenheit von Kristallkeimen von II kann II, z. B. aus Cyclohexan, wiedererhalten werden.

Bei Vergleich der IR-Spektren von I und II kann festgestellt werden, daß sich diese u. a. in der Lage der Hydroxylbanden deutlich unterscheiden. Während nämlich die Hydroxylabsorption der tief schmelzenden Form I als breite Bande bei 3200 K mit Sattel bei 3390 K aufscheint, tritt die OH-Valenzschwingungsbande von II in einer gespaltenen Bande bei 3370—3420 K auf. Hingegen treten weder im IR-Spektrum von I noch von II Absorptionsbanden im Bereich der freien Hydroxylgruppen auf.



Nr.	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Schmp.	Absorption
I	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	170°	breite Absorptionsbande bei 3200 K, mit Sattel bei 3390 K
II	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	187°	gespaltene Bande bei 3370 K, 3420 K
III	Ac	CH ₃	H	CH ₃	H	H	180°	

³ Die IR-Spektren (in KBr-Preßlingen) wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer, Modell M 21, gemessen.

Nr.	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Schmp.	Absorption
IV	H	CH ₃	H	Cl	H	H	185°	breite Bande bei 3200 K, leichter Sattel 3560 K
V	Ac	CH ₃	H	Cl	H	H	203°	
VI	H	CH ₃	H	Cl	H	Cl	196°	breite Bande bei 3200 K, leichte Sättel bei 3280 K, 3550 K
VII	Ac	CH ₃	H	Cl	H	Cl	198°	
VIII	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	166°	3370 K, 3460 K
IX	Ac	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	H	113°	
X	H	CH ₃	H	H	H	H	161°	3330 K, 3450 K
XI	Ac	CH ₃	H	H	H	H	138°	
XII	H	H	H	Cl	H	Cl	210°	3220 K
XIII	Ac	H	H	Cl	H	Cl	143°	
XIV	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	222°	3160 K, 3440 K
XV	Ac	H	CH ₃	CH ₃	H	H	161°	
XVI	H	H	CH ₃	CH ₃	H	Cl	246°	3170 K, 3470 K
XVII	Ac	H	CH ₃	CH ₃	H	Cl	155°	
XVIII	H	H	H	CH ₃	H	H	192°	3280 K gespalten, 3390 K
XIX	Ac	H	H	CH ₃	H	H	132°	
XX	H	H	H	CH ₃	H	Cl	209°	3260 K, 3390 K
XXI	Ac	H	H	CH ₃	H	Cl	149°	

Von den untersuchten Dreikernen ähneln die o-substituierten Körper IV und VI in ihrer OH-Absorption der Form I, die Bis-hydroxy-benzylphenole VIII und X dem Körper II. Die Verbindungen XII, XIV, XVI, XVIII, XX, deren Außenkerne freie o-Stellen aufweisen, zeigen ähnliche OH-Absorption wie I. Die Acetate V und VII schmelzen höher als ihre Ausgangskörper IV, VI, die Schmelzpunkte der übrigen Acetate liegen unter denjenigen der Ausgangsverbindungen.

Geht man von der Tatsache aus, daß die Acetate von Phenol-Methylen-Mehrkernen, von den von uns hier beschriebenen Ausnahmen abgesehen, immer tiefer als ihre Ausgangskörper schmelzen, so muß unseren Befunden eine bestimmte Bedeutung zugemessen werden. Anscheinend schmelzen Acetate von Phenol-Methylen-Dreikernen nur dann tiefer als ihre Ausgangskörper, wenn sie gleichen oder ähnlichen sterischen Bau aufweisen.

Nach den *Stuart*-Modellen ist von den o,o'-disubstituierten Dreikernen I, II, IV, VI, VIII, X nur die *trans*-Form der Acetate realisierbar; demnach müßten sich IV und VI von einer sterisch verschiedenen Form (*cis*) ableiten, während VIII und X sterisch den Acetaten IX und XI (*trans*) entsprächen.

In Übereinstimmung mit diesen Annahmen könnte aus den IR-Spektren geschlossen werden, daß die Dreikerne IV und VI in der gleichen sterischen (*cis*-) Form wie die tiefschmelzende Form I des 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenols vorliegen, während VIII und X sterisch der hochschmelzenden (*trans*-) Form II ähneln.

Von den Dreikernen XII, XIV, XVI, XVIII, XX lassen sich infolge Fehlens der o-Substitution sowohl Acetate der *cis*- als auch der *trans*-

Form im *Stuart*-Modell realisieren. XIII, XV, XVII, XIX und XXI entsprechen anscheinend ebenso wie ihre Ausgangskörper nach der OH-Absorption im IR in ihrem sterischen Bau der niedrigschmelzenden Form I des 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenols.

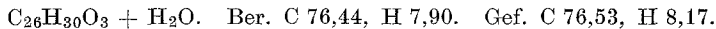
Eine eingehende Diskussion der IR-Spektren soll in einer weiteren Arbeit folgen.

Experimenteller Teil

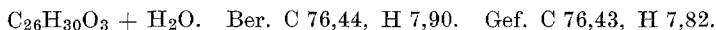
Mikroanalysen: *H. Trutnovsky*

1. 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol I, II:

Die Angaben von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*¹ wurden durch weitere Befunde ergänzt: 2 g 2,6-Bishydroxymethyl-3,5-dimethylphenol wurden mit 10 g 2,4-Xylenol verschmolzen und in die Schmelze bei 30–40° 2 ccm POCl₃ eingetragen. Nach Abklingen der starken Reaktion wurde 2 Stdn. bei 50° erhitzt, das überschüssige POCl₃ mit Wasser zersetzt und anschließend wasserdampfdestilliert. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Hydrat der *cis*-Form I in Nadeln in einer Ausb. von 73% erhalten. Tauch-Schmp. 154°.

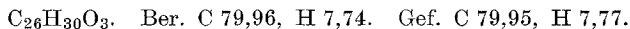


Bei Umkristallisieren aus Benzol-Cyclohexan oder Cyclohexan wird das Hydrat nicht verändert.



Bei längerem Erhitzen des Hydrates in Cyclohexan wird das Kristallwasser abgespalten, wobei sich die *cis*-Form vom Schmp. 170° in keilförmigen Kristallen in der Hitze abscheidet.

Beim Trocknen des Hydrates im Hochvak. bei 80° geht das Hydrat in die Keilkristalle der *cis*-Form vom Schmp. 170° über.



Bei langsamem Erhitzen des Hydrates kann die Umwandlung der Nadeln in die Keilkristalle der *cis*-Form I gut beobachtet werden: die Nadeln werden hierbei in keilförmige Kristalle unterteilt.

Die Reindarstellung der *cis*-Form erfolgt am besten durch längeres Erhitzen des Hydrates in Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff, wobei heiß von den gebildeten Keilkristallen abfiltriert wird.

Bei 170° wandelt sich die *cis*-Form I unter Schmelzen in die *trans*-Form II vom Schmp. 187° um. Die von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*¹ beschriebene gegenseitige Überführung von *cis*- und *trans*-Form durch Umkristallisation aus Cyclohexan bzw. Alkohol konnte nicht beobachtet werden. Aus Cyclohexan entstand die *cis*-Form I, aus Alkohol das Hydrat der *cis*-Form.

Die Darstellung der *trans*-Form II gelang auf folgendem Weg: In einem Reagenzglas wurde das Hydrat 5 Min. bei 175° erhitzt, wobei starke Sinterung eintrat. Es wurde mit wenig Cyclohexan aufgeschlemmt und einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Bei dieser Operation bildeten sich schöne Platten der *trans*-Form II vom Schmp. 187° aus, von welchen rasch dekantiert wurde. Die *trans*-Form II bildet sich offenbar beim Umkristalli-

sieren nur bei Anwesenheit von Kristallkeimen von II aus. Bringt man II in Cyclohexan vollständig in Lösung, so erhält man nur I.

trans-Form II:

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,74. Gef. C 80,00, H 7,62.

2. *2,6-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-chlor-benzyl)-3,5-dimethylphenol IV*:

1 g Diol und 5 g 2-Methyl-4-chlorphenol wie 1. Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 185°.

$C_{24}H_{24}Cl_2O_3$. Ber. C 66,82, H 5,61. Gef. C 66,89, H 5,46.

Tris-acetat V:

Mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat aus IV. Aus Cyclohexan Oktaeder vom Schmp. 203°.

$C_{30}H_{30}Cl_2O_6$. Ber. C 64,63, H 5,43. Gef. C 64,65, H 5,25.

3. *2,6-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-chlor-benzyl)-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol VI*:

1 g 2,6-Bishydroxymethyl-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol mit 2-Methyl-4-chlorphenol wie 2. Platten aus Benzol vom Schmp. 196°.

$C_{24}H_{23}Cl_3O_3$. Ber. C 61,88, H 4,98. Gef. C 61,75, H 5,02.

Tris-acetat VII:

Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 198°.

$C_{30}H_{29}Cl_3O_6$. Ber. C 60,87, H 4,94. Gef. C 60,92, H 4,91.

4. *2,6-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-äthyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol VIII*:

1 g 2,6-Bishydroxymethyl-3,5-dimethylphenol und 5 g 2-Methyl-4-äthylphenol wie 1. Aus Cyclohexan Platten vom Schmp. 166°.

$C_{28}H_{34}O_3$. Ber. C 80,35, H 8,19. Gef. C 80,34, H 8,01.

Tris-acetat IX:

Kristalle aus Petroläther, Schmp. 130°.

$C_{34}H_{40}O_6$. Ber. C 74,97, H 7,40. Gef. C 75,03, H 7,32.

5. *2,6-Bis-(2-hydroxy-3-methylbenzyl)-3,5-dimethylphenol X*:

14 g IV wurden in 170 cem 10proz. Lauge gelöst und 23,5 g Raney-Nickel-Al-Legierung unter Rühren in kleinen Anteilen zugegeben, dann noch 1 Stde. gerührt und mehrere Stunden stehen gelassen. Nach Versetzen mit 150 cem konz. HCl unter Kühlung wird abgenutscht und aus Benzol umkristallisiert. Nadelbündel, Schmp. 161°.

$C_{24}H_{26}O_3$. Ber. C 79,52, H 7,23. Gef. C 79,32, H 7,34.

Tris-acetat XI:

Kristalle aus Petroläther oder Cyclohexan.

$C_{30}H_{32}O_6$. Ber. C 73,75, H 6,60. Gef. C 73,96, H 6,56.

6. *2,6-Bis-(2-hydroxy-5-chlor-benzyl)-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol XII*:

0,5 g p-Chlor-diol mit 3 g p-Chlorphenol und 0,5 g $POCl_3$ wie 1. Aus Benzol Kristalle vom Schmp. 210°.

$C_{22}H_{19}Cl_3O_3$. Ber. C 60,36, H 4,38. Gef. C 60,24, H 4,52.

Tris-acetat XIII:

Stäbchen aus Cyclohexan, Schmp. 143°.

$C_{28}H_{33}Cl_3O_6$. Ber. C 59,64, H 4,74. Gef. C 60,06, H 4,49.

7. *2,6-Bis-(2-hydroxy-4,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol XIV:*

1 g Diol und 5 g 3,4-Xylenol wie 1. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 222°.

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,74. Gef. C 79,88, H 7,89.

Tris-acetat XV:

Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 161°.

$C_{32}H_{36}O_6$. Ber. C 74,39, H 7,03. Gef. C 74,38, H 7,08.

8. *2,6-Bis-(2-hydroxy-4,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XVI:*
1 g p-Chlordiol wie 7. Aus Chlorbenzol Nadeln vom Schmp. 246°.

$C_{26}H_{29}ClO_3$. Ber. C 73,48, H 6,88. Gef. C 73,76, H 6,73.

Tris-acetat XVII:

Stäbchen aus Benzin. Schmp. 155°.

$C_{32}H_{35}ClO_6$. Ber. C 69,74, H 6,40. Gef. C 69,57, H 6,32.

9. *2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-3,5-dimethylphenol XVIII:*

1 g Diol und 8 g p-Kresol mit 1 ccm $POCl_3$ wie 1. Aus Benzol dünne Nadeln vom Schmp. 192°.

$C_{24}H_{26}O_3$. Ber. C 79,52, H 7,23. Gef. C 79,78, H 7,52.

Tris-acetat XIX:

Aus Eisessig und Wasser Quader vom Schmp. 132°.

$C_{30}H_{32}O_6$. Ber. C 73,75, H 6,60. Gef. C 73,40, H 6,39.

10. *2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XX:*

1 g p-Chlor-diol, 5 g p-Kresol und 1 ccm $POCl_3$ 1 Stde. bei 50° erhitzen. Aus Benzol Nadeln vom Schmp. 209°.

$C_{24}H_{25}ClO_3$. Ber. C 72,62, H 6,35. Gef. C 72,50, H 6,38.

Tris-acetat XXI:

Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 149°.

$C_{30}H_{31}ClO_6$. Ber. C 68,89, H 5,97. Gef. C 68,74, H 5,82.

11. *2,6-Bis-(2-hydroxy-5-chlor-benzyl)-3,5-dimethylphenol:*

1 g Diol mit 8 g p-Chlorphenol wie 9. Kristalle aus Benzol, Schmp. 216°.

Tris-acetat, Schmp. 124°.

Beide Verbindungen sind identisch mit den von *Finn* und *Lewis*⁴ beschriebenen.

⁴ *S. R. Finn* und *G. J. Lewis*, *J. Appl. Chem.* **1**, 524 (1951).