

Über Phenolalkohole.

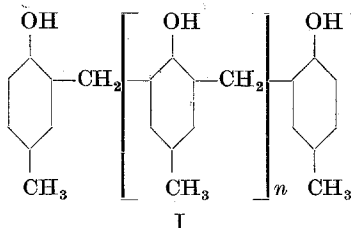
IX. Mitteilung. Die Zwischenstoffe bei der Darstellung von Novolaken.

Von
E. Ziegler.

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

(Eingelangt am 25. Juli 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren entstehen harzartige Produkte, die unter dem Namen „Novolake“ technische Verwendung finden. Als Zwischenstoffe treten bei dieser Reaktion Phenolalkohole^{1,2} auf. Wie ich gezeigt habe,³ setzen sich letztere überraschend leicht mit Salzsäure zu Chlormethylphenolen um, die mit Phenolen⁴ unter HCl-Abspaltung glatt zu Produkten vom Typus I zusammentreten, wie sie M. Koebner⁵ durch direkten Umsatz von p-Kresol mit Formaldehyd erhalten hat.



Auf Grund dieser Tatsachen habe ich angenommen,⁴ daß bei der Darstellung von Novolaken intermediär Chlormethylphenole auftreten. Nach

¹ H. v. Euler und S. v. Kispesz, Z. physik. Chem. 189, 109 (1941).

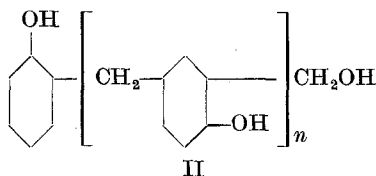
² E. Ziegler und I. Simmler, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1871 (1941).

³ E. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 731 (1944).

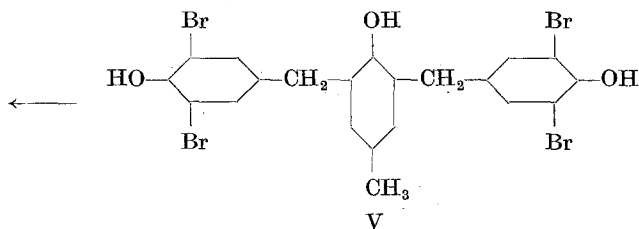
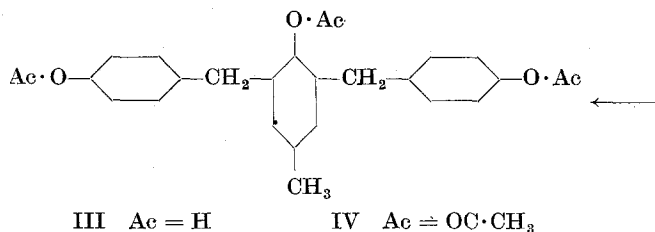
⁴ E. Ziegler, Mh. Chem. 78, 334 (1948).

⁵ Z. angew. Chem. 46, 251 (1933).

eigenen Beobachtungen verläuft auch die Bildung des Saliretins⁶ aus Saligenin und HCl über Chlormethylphenole. Nach *K. Freudenberg* und Mitarbeitern⁷ besteht das Saliretin aus Kettenmolekülen vom Typus II, die aus etwa 18 Grundbausteinen aufgebaut sind, wobei die Verknüpfung der Phenolkerne vorwiegend in p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl erfolgen soll.



Diese Annahme gewinnt durch folgende Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit: Das 2,6-Dimethylphenol reagiert mit 2,6-Dichlormethylphenol-p-kresol⁴ leichter als das isomere 2,4-Dimethylphenol. Noch aufschlußreicher scheint in diesem Zusammenhange das Ergebnis der Umsetzung der genannten Dichlormethyl-Verbindung mit Phenol. Dabei bildet sich in ausgezeichneter Ausbeute das 2,6-Bis-(4-oxy-benzyl)-p-kresol (III).



Isomere werden, wenn sie überhaupt entstanden sein sollten, nur in sehr geringen Mengen vorliegen, da die Verbindung III leicht schmelzpunktrein erhalten werden kann. Daß hier tatsächlich p-Verknüpfung vorliegt, geht aus der Identität der Substanz III mit der von *K. Auwers* und *E. Rietz*⁸ aus dem 2,6-Bis-(3,5-dibrom-4-oxy-benzyl)-p-kresol (V) durch Reduktion gewonnenen Verbindung hervor.

⁶ *K. Piria*, Liebigs Ann. Chem. **56**, 37 (1845).

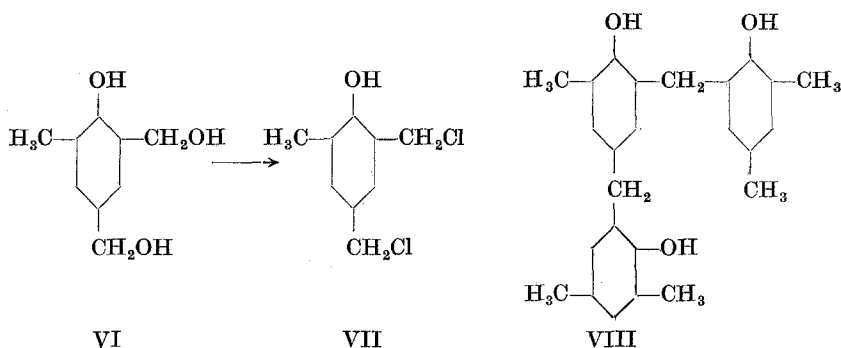
⁷ *K. Freudenberg*, *F. Sohns*, *W. Dürr* und *Chr. Niemann*, Cellulosechemie **12**, 263 (1931).

⁸ *K. Auwers* und *E. Rietz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3302 (1905).

Bei gleichzeitigem Vorhandensein von freien o- und p-Stellen in Phenolen tritt demnach bei dieser Kondensationsreaktion vorwiegend p-Verknüpfung ein und somit scheint das von *K. Freudenberg* und Mitarbeitern⁷ aufgestellte Formelbild II für das Saliretin vollauf berechtigt.

In Ergänzung zur 4. Mitteilung dieser Reihe wurden weitere Chlor-methylphenole bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Phenolen untersucht. Als Modellsubstanzen sind das 2,4-Dichlormethyl o-kresol (VII) und das 2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon (X) zu Synthesen von Mehrkern-phenolprodukten herangezogen worden.

Das 2,4-Dichlormethyl-o-kresol⁹ (VII), welches auch beim Behandeln des 2,4-Dioxymethyl-o-kresols (VI) mit 12 n-Salzsäure gebildet wird, setzt sich mit 2,4-Dimethyl phenol zum 2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-o-kresol (VIII) um.



Eine analoge Reaktionsfähigkeit besitzt das 2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon¹⁰ (X). *H. v. Euler* und Mitarbeiter¹⁰ haben die Verbindung durch Einleiten von HCl-Gas in eine Suspension von Tetraalkohol IX in Eisessig unter Wasserkühlung gewonnen. Die Ausbeuten an Tetrachlorid X steigen jedoch auf etwa das Doppelte (80%), wenn diese Operation bei -15° durchgeführt wird.

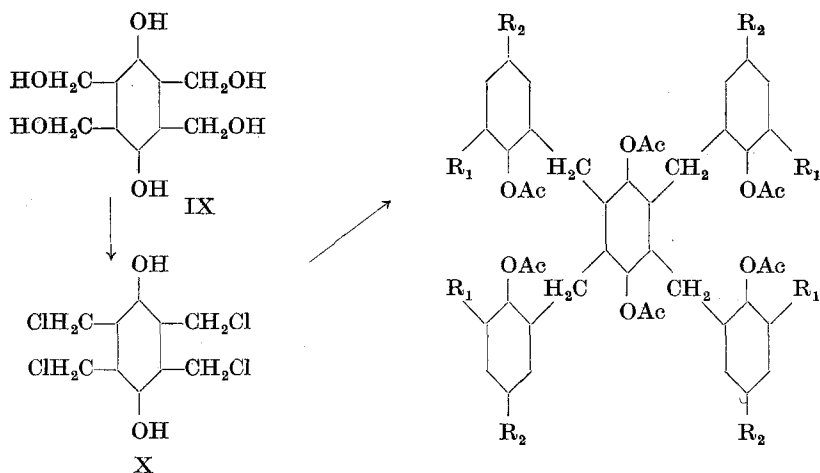
Das 2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon¹⁰ (X) wurde mit m-Xylenol, p-Kresol bzw. mit p-Chlorphenol zur Umsetzung gebracht. Die Rohausbeute an Verbindungen XI, XIII und XV betrug etwa 90%.

Die Fünfkernverbindungen XI und XIII haben bereits *H. v. Euler* und Mitarbeiter¹¹ nach der Methode von *M. Koebner*⁵ aus dem Tetraalkohol IX mit m-Xylenol bzw. p-Kresol in Gegenwart von Salzsäure synthetisiert. Nach dem oben Gesagten muß auch bei dieser Reaktion

⁹ I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. Chem. Zbl. 1932 I, 2997.

¹⁰ *H. v. Euler, E. Adler, H. Hasselquist und M. Lundin*, Ark. Kem. Mineral. Geol. 18 A, Nr. 7 (1944).

¹¹ *H. v. Euler, E. Adler, S. v. Kispoczky und A. M. Fagerlund*, Ark. Kem. Mineral. Geol. 14 A, Nr. 10 (1940).



- XI $\text{Ac} = \text{H}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3.$
 XII $\text{Ac} = \text{OC} \cdot \text{CH}_3, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3.$
 XIII $\text{Ac} = \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3.$
 XIV $\text{Ac} = \text{OC} \cdot \text{CH}_3, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3.$
 XV $\text{Ac} = \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Cl}.$

primär das 2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon (X) gebildet werden. Dies ist auch der Fall, denn bei Abwesenheit von Phenolen bildet sich aus dem Tetraalkohol IX mit 12 n-HCl bei 20° das Tetrachlorid X in einer Ausbeute von zirka 50%.

Man kann bei der Bildung von Novolaken aus Phenolen, Formaldehyd und HCl im wesentlichen folgenden Reaktionsablauf als sehr wahrscheinlich annehmen: Primär treten Phenolalkohole auf, die sich sofort mit HCl zu Chlormethylphenolen umsetzen und sekundär erfolgt dann eine Verknüpfung zwischen Chlormethylphenol und Phenol unter Abspaltung von HCl. Im Prinzip wäre es möglich, daß überhaupt nur Chlormethylphenole als Zwischenprodukte auftreten und Phenolalkohole, die nach Angaben von *H. v. Euler* und Mitarbeiter¹ nachweisbar sind, könnten sekundär durch Hydrolyse aus diesen gebildet worden sein.

Neben der Ausbildung von durch $-\text{CH}_2-$ Brücken verknüpften Verbindungen vom Typus I ist auch die Entstehung von Benzo-1,3-dioxan-Abkömmlingen^{3,12,13} zu erwarten. Diese Art der Kondensation ist an einer Reihe von Modells-substanzen beobachtet worden und tritt dann besonders leicht ein, wenn im Ausgangsphenol negativierende Substituenten (Cl, Br, NO_2) vorliegen.

¹² *W. Borsche* und *A. D. Berkhout*, *Liebigs Ann. Chem.* **330**, 82 (1904).

¹³ *E. Ziegler, H. Meralla* und *I. Simmler*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 664 (1943).

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet mit Roland Zwiirn.)

1. *2,6-Bis-(4-oxy-benzyl)-p-kresol* (III).⁸ 1 g *4-Methyl-2,6-dichlormethyl-phenol* wurde mit 1,90 g *Phenol* vermenget und kurze Zeit auf 100° erwärmt. Durch Anreiben des Kristallbreies mit Benzol-Gasolin konnte ein fast reines Produkt erhalten werden. Aus verd. Essigsäure farblose Nadeln vom Schmp. 213 bis 214°.

$C_{21}H_{20}O_3$ Ber. C 78,73, H 6,29. Gef. 78,52, H 6,41.

2. *Triacetat* IV.⁸ Durch Acetylierung von III mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 118°.

$C_{27}H_{26}O_6$ Ber. C 72,63, H 5,87. Gef. C 72,75, H 5,62.

3. *2-Methyl-4,6-dichlormethyl-phenol* (VII).⁹ 1 g *2-Methyl-4,6-dioxy-methyl-phenol* (VI) wurde mit 10 ccm 12 n-HCl übergossen und 12 Stunden stehen gelassen. Das Rohprodukt wurde auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 68°.

$C_9H_{10}OCl_2$ Ber. Cl 34,58. Gef. Cl 34,41.

4. *2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-o-kresol* (VIII). 0,76 g *2-Methyl-4,6-dichlormethyl phenol* (VII) wurden mit 1,80 g *2,4-Dimethyl-phenol* 15 Minuten auf 100° erhitzt und anschließend das Rohprodukt mit Benzol-Gasolin angerieben. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 158°.

$C_{25}H_{28}O_3$ Ber. C 79,75, H 7,50. Gef. C 79,75, H 7,87.

5. *2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon*¹⁰ (X). 0,5 g *2,3,5,6-Tetraoxy-methyl-hydrochinon* (IX) wurden durch Übergießen mit 2,5 ccm 12 n-HCl 15 Minuten bei 15° zur Reaktion gebracht, die anfallenden Plättchen rasch abgesaugt und noch feucht mit Chloroform extrahiert. Nach Abdunsten des Chloroforms verblieben 0,4 g Rohprodukt, das mehrmals aus Benzol umkristallisiert wurde. Tauch-Schmp.: 193°.

$C_{10}H_{10}O_2Cl_4$ Ber. Cl 46,65. Gef. Cl 46,33.

6. *2,3,5,6-Tetra-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-hydrochinon*¹¹ (XI). Eine Mischung von 1 g *2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon* (X) und 20 g *2,4-Dimethylphenol* wurden 2 Stunden auf 45 bis 50° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen erstarrte die Verbindung XI kristallin. Nach Anreiben des Kristallbreies mit Benzin konnten 1,75 g Rohprodukt erhalten werden. Aus Dioxan-Wasser bzw. Pyridin wurden farblose Plättchen, die bei 271,5° schmolzen, gewonnen.

$C_{42}H_{46}O_6$ Ber. C 77,97, H 7,17. Gef. C 77,73, H 7,27.

7. *Hexaacetat* (XII).¹¹ Das Hexaacetat XII ist mit dem von H. v. Euler und Mitarbeitern¹¹ gleichfalls aus XI dargestellten identisch. Schmp. 275 bis 276°.

$C_{54}H_{58}O_{12}$ Ber. C 72,12, H 6,51. Gef. C 72,31, H 6,64.

8. *2,3,5,6-Tetra-(2-oxy-5-methyl-benzyl)-hydrochinon*¹¹ (XIII). 1 g *Tetrachlormethyl-hydrochinon* (X) und 20 g *p-Kresol* wurden durch 12 Stunden bei 50° zur Einwirkung gebracht. Nach Verreiben des Kristallbreies verblieben 1,5 g fast reines Rohprodukt. Aus Alkohol-Wasser farblose Plättchen vom Schmp. 266°.

$C_{38}H_{38}O_6$ Ber. C 77,25, H 6,49. Gef. C 76,98, H 6,50.

9. *Hexaacetat* (XIV).¹¹ Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bildet sich aus XIII das schon in der Literatur¹¹ beschriebene Hexaacetat XIV. Aus Alkohol-Wasser farblose Plättchen vom Schmp. 222°.

$C_{50}H_{50}O_{12}$ Ber. C 71,22, H 5,98. Gef. C 70,97, H 6,13.

10. *2,3,5,6-Tetra-(2-oxy-5-chlor-benzyl)-hydrochinon* (XV). Eine Mischung von 3 g *Tetrachlormethyl-hydrochinon* (X) und 30 g *p-Chlorphenol* wurden 12 Stunden bei 50° kondensiert. Nach Entfernung des überschüssigen *p-Chlorphenols* durch Verreiben mit Benzin konnten durch Kristallisation aus Pyridin-Wasser Stäbchen (Schmp. 132°, Molekülverbindung) bzw. aus 70%igem Alkohol Plättchen vom Schmp. 273 bis 274° isoliert werden. Die Darstellung eines Hexaacetats gelang nicht, die Substanz zersetzte sich unter Verharzung.

$C_{34}H_{26}O_6Cl_4$ Ber. Cl 21,09. Gef. Cl 20,68.