

Die Herstellung struktureinheitlicher, homologer 4-tert.-Butylphenol—Formaldehyd-Kondensate

Von

H. Kämmerer und K. Haberer*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz/Rh.

(Eingegangen am 10. September 1964)

Es wurde aus 4-tert.-Butylphenol (sowie halogenierten Derivaten) und Formaldehyd eine homologe Reihe chlorhaltiger Mehrkernverbindungen aufgebaut, die keine höherkernigen Nebenprodukte enthalten konnten. Das erfolgte durch Blockieren der übrigen kondensationsfähigen Stellungen durch Chlor, das nach vollzogenem Aufbau bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck durch hydrierende Enthalogenieierung wieder zu entfernen war. Die Enthalogenieierung gab Mehrkernverbindungen, die von A. Zinke und Mitarbeitern¹ auf anderem Wege erhalten wurden. In der Zinkeschen Reihe wurden eine Neukern- und eine Elfkernverbindung neu hergestellt.

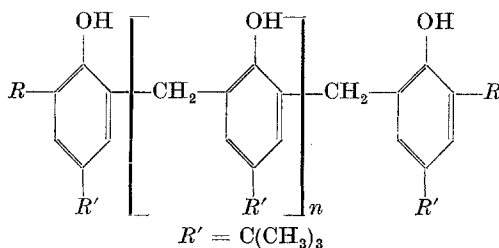
A homologous series of polynuclear compounds containing chlorine were prepared starting from 4-tert-Butylphenol, its halogenated derivatives and formaldehyde. The polynuclear compounds did not contain higher molecular weight byproducts. This was performed by blocking the remaining reactive positions with chlorine. The chlorine atoms were removed after the finished synthesis by hydrogenative dehalogenation at room temperature and atmospheric pressure. The dehalogenation yielded polynuclear compounds which had been previously synthesized by A. Zinke and his collaborators in another way. The Zinke series was extended by a new nine- and eleven-nuclear compound.

A. Zinke und seinen Mitarbeitern¹ gelang es, Mehrkernverbindungen herzustellen [$R = H$], die über Methylenbrücken verbundenes

* Dem Andenken an Herrn Professor Dr. A. Zinke, Graz, gewidmet.

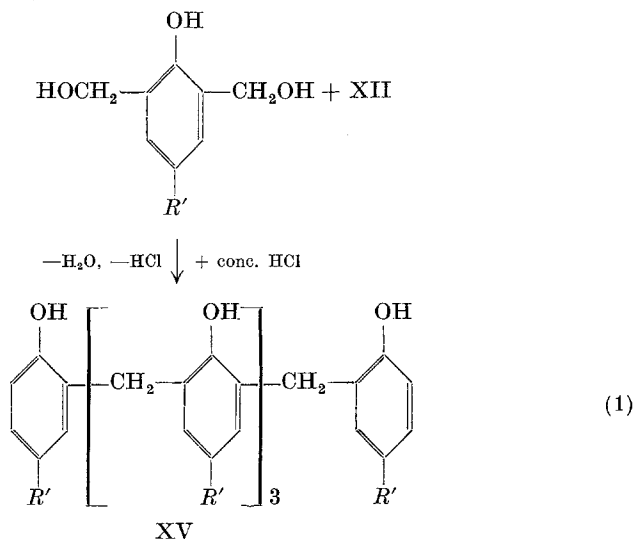
¹ A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie und K. Hössinger, Mh. Chem. **83**, 1213 (1952).

4-tert.-Butylphenol enthalten und Glieder einer „homologen“ Reihe darstellen:



Ver- bindung	R										Cl	H									
	n	0	1	2	3	4	5	7	9		0	1	2	3	4	5	7	9			
	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI			XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX			

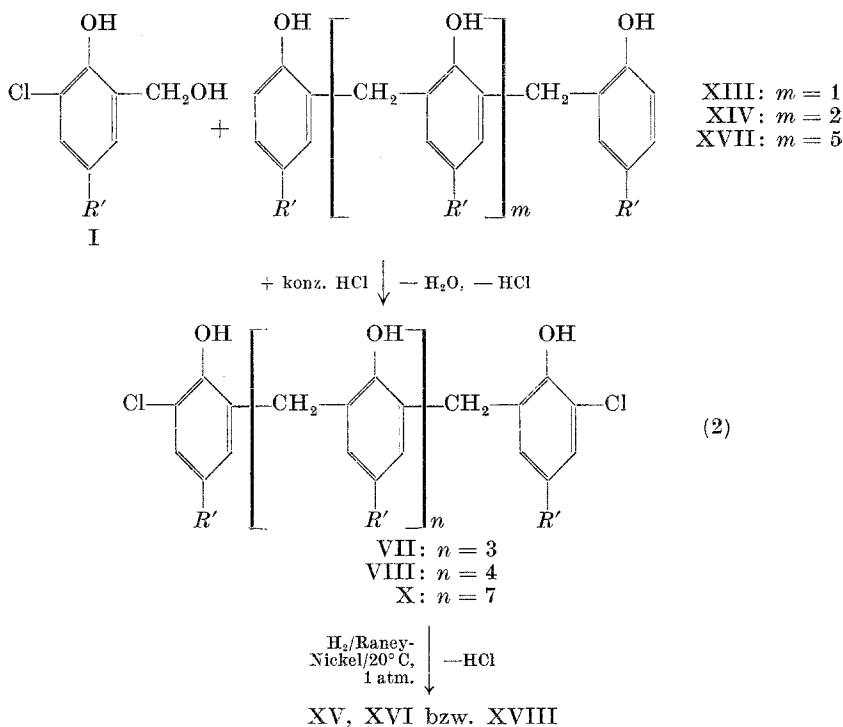
Die höchstmolekulare Verbindung, die beschrieben wurde, enthielt acht 4-tert.-Butylphenol-Bausteine ($\text{R} = \text{H}$, $n = 6$). Nach der zitierten Mitteilung¹ erfolgte die Herstellung der Mehrkernverbindungen durch Kondensation von Phenoldialkoholen mit der Zwei- oder Dreikernverbindung (Beispiel):



Beim Nacharbeiten erhielten wir nur glatt die beschriebene Zwei- (XII) und Dreikernverbindung (XIII), dagegen nicht die höherkernigen Verbindungen. Zum selben Ergebnis kamen wir bei der vergleichbaren Herstellung struktureinheitlicher 4-Methylphenol-Formaldehyd-Kondensate. Nach einer naheliegenden Erklärung, die sich papierchromato-

graphisch belegen läßt, geben die Kondensationen selbst bei günstigem Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer neben der gewünschten Verbindung noch höherkernige Produkte. Die Eigenschaften der im Gemisch vorhandenen Verbindungen unterscheiden sich so geringfügig, daß es einer langjährigen Erfahrung oder langwieriger Aufarbeitungen bedarf, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Bei den Zwei- und Dreikernverbindungen der homologen Reihen sind die Eigenschaftsunterschiede noch für eine leichte Abtrennung genügend groß, so daß sie z. B. durch fraktionierte Destillation aus dem Reaktionsgemisch erhältlich sind.

Um dieser Schwierigkeiten Herr zu werden, wurde ein bei struktureinheitlichen 4-Methylphenol—Formaldehyd-Kondensaten erprobter Aufbau² angewendet. Die reaktionsfähigen Stellen, welche die Kondensation stören können, wurden durch Halogen blockiert und nach vollzogener Aufbaureaktion durch hydrierende Enthalogenerung³ wieder entfernt:

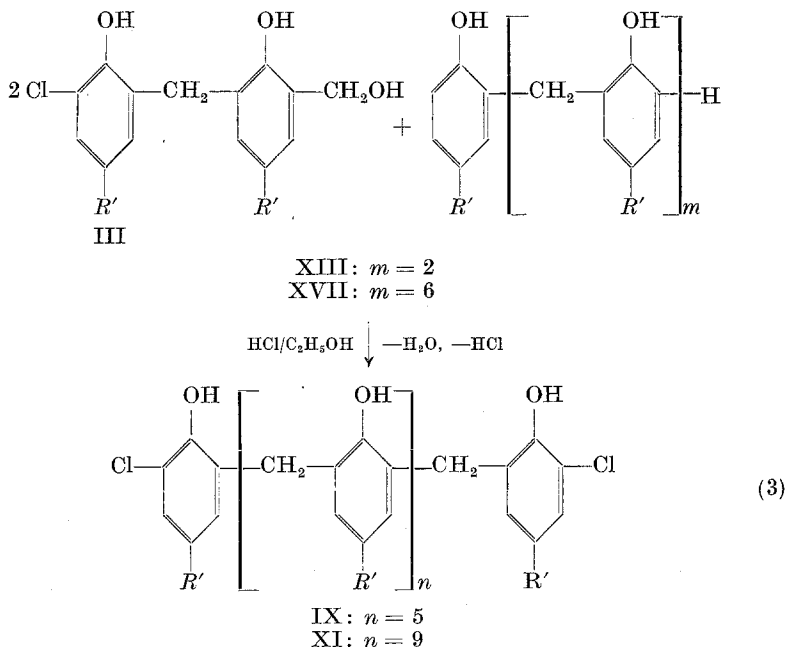


Die nach Gl. (2) erhaltenen Produkte können erneut mit Verbindungen wie I oder III (Gl. 3) zu Mehrkernverbindungen kondensiert werden.

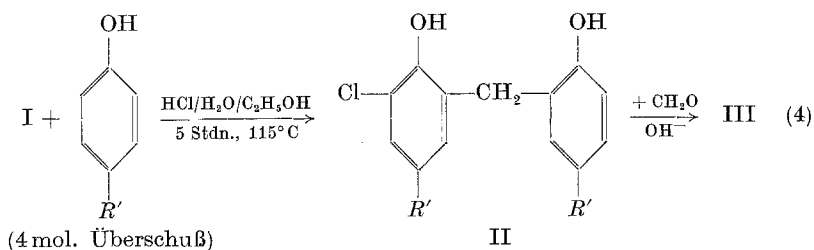
² H. Kämmerer und W. Rausch, Makromolek. Chem. **18/19**, 9 (1956).

³ H. Kämmerer und M. Großmann, Chem. Ber. **86**, 1492 (1953).

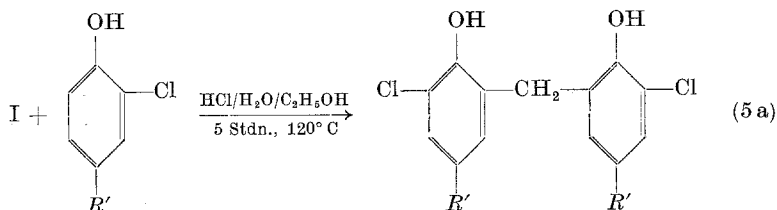
Eine Sieben- (IX) und Elfkernverbindung (XI) wurden nach Gl. (3) hergestellt:

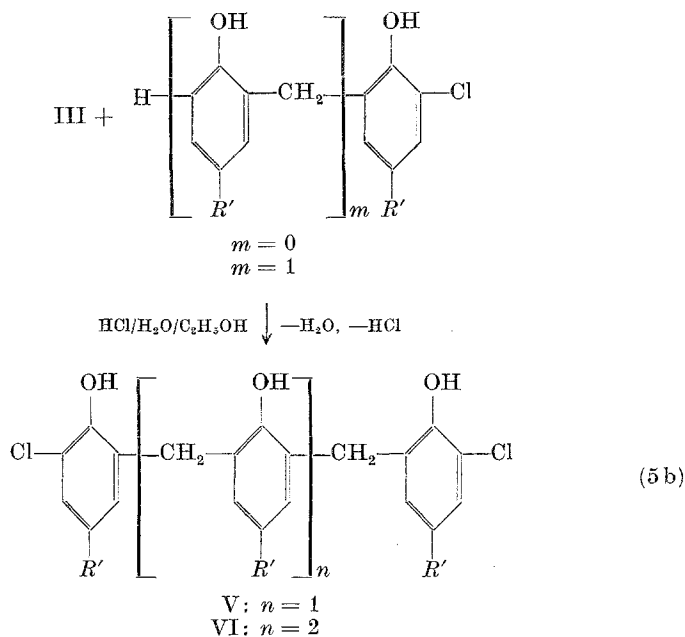


Die Synthese von III gelang nach folgendem Formelschema:



Während die Herstellung der chlorhaltigen Mehrkernverbindungen mit $n > 4$ zwei Kondensationsschritte erforderte, war bei den homologen Zwei-, Drei- und Vierkernverbindungen nur ein Kondensationsschritt notwendig:





Die nach Gl. (5) durchgeführten Kondensationen sowie die Reinigung der erhaltenen Produkte waren im Vergleich mit den Synthesen nach Gl. (2) und (3) noch mehr erleichtert.

Alle erhaltenen chlorhaltigen Mehrkernverbindungen wurden hydrierend enthalogeniert und die Schmelz- bzw. Tauchschmelzpunkte mit den von *A. Zinke* und seinen Mitarbeitern angegebenen verglichen (Tab. 1):

Tabelle 1. Vergleich der von *A. Zinke* und Mitarbeitern¹ angegebenen Schmelzpunkte (°C) der Mehrkernverbindungen (1. Methode) mit den Schmelzpunkten der Verbindungen, die über die chlorhaltigen Produkte gewonnen wurden (2. Methode).

Struktur: $R = \text{H}$ (Allgemeine Formel S. 1590). Ab Vierkernverbindungen zeigen sich Tauchschmelzpunkte

n		0	1	2	3	4	5	7	9
Erhalten nach der	1. Methode	156	216— 217	206— 207	199— 201	250	246— 247	—	—
	2. Methode	156	218— 220	211	216— 217	250	249— 250	224— 226	140

Wie Tab. 1 zeigt, sind die Schmelzpunkte der nach der 2. Methode erhaltenen Verbindungen gleich oder höher. Die Neun- (XVIII) und Elfkernverbindung (XIX) waren bisher noch unbekannt. Der auffallend niedrige Tauchschmelzpunkt der Elfkernverbindung wurde nach

mehreren und verschiedenen Synthesen immer wieder erhalten. Nach einer früheren Untersuchung ist innerhalb der homologen Reihe der struktureinheitlichen Mehrkernverbindungen mit 4-Methylphenol als Baustein die Vierkernverbindung noch kristallin, jedoch die Fünfkernverbindung nicht mehr⁴. Die Pulverröntgenogramme wurden mit nickel-

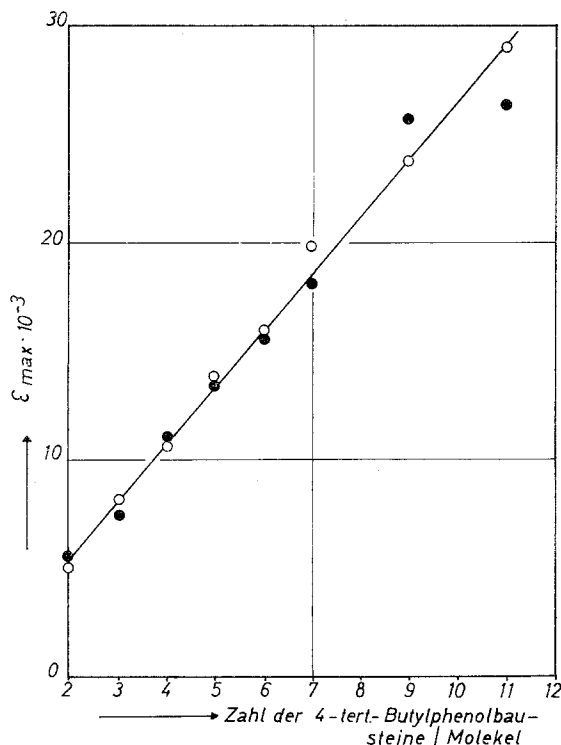


Abb. 1. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient der Absorptionsmaxima ($\epsilon_{\max}$) im Bereich von 282 bis 285 m μ der in Methanol gelösten Mehrkernverbindungen in Abhängigkeit von der Zahl der 4-tert.-Butylphenol-bausteine in der Molekel.

○ = chlorfreie, ● = chlorhaltige Verbindungen.

gefilterter Cu-K α -Strahlung erhalten⁴. Nimmt man von der neu hergestellten homologen Reihe (Allgemeine Formel, R = Cl, $n = 1$ bis 9. S. 1590) und der daraus erhaltenen Zinkeschen Reihe (R = H, $n = 1$ bis 9) Röntgendiffraktogramme auf, so sind bis zu den Elfkernverbindungen noch deutliche Banden vorhanden, so daß keine amorphen Produkte vorlagen. Die Diffraktogramme wurden mit einem Siemensdiffraktometer mit Szintillationszähler und einem Strahlungsmeßgerät G.S.-DMZ erhalten (Co-K α -Strahlung, 35 kV, 12 mA, Aperturbblende 1 mm, Zählrohrspalt 0,1 mm). Die IR-Spektren der Verbindungen der Zinkeschen Reihe

⁴ R. F. Hunter und V. Vand, J. appl. Chem. 1, 298 (1951).

zeigen bei wachsender Kernzahl in der Molekel in Übereinstimmung mit der linearen Kettenstruktur zunehmende Intensität der 1,2,3,5-Tetra-substitutionsbande (ab $n = 1$) bei $11,4 \mu$ und abnehmende Intensität der 1,2,4-Trisubstitutionsbande bei $12,3 \mu$. Die UV-Spektren der in absolutem Methanol gelösten Mehrkernverbindungen haben ein Absorptionsmaximum im Bereich von 282 bis $285 m\mu$ (Beckman-Spektral-photometer DK 1). Trägt man den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten dieser Maxima ($\epsilon_{\max}$) gegen die in der Molekel enthaltenen 4-tert.-Butylphenol-Bausteine auf, so ergibt sich in guter Näherung eine Gerade (Abb. 1).

Wir danken vielmals Herrn Dr. K. Hultsch in der Firma Chemische Werke Albert, Wiesbaden—Biebrich, für das uns zur Verfügung gestellte 4-tert.-Butylphenol. Zu Dank verpflichtet sind wir Herrn Prof. Dr. N. G. Schmahl, Universität Saarbrücken, der unsere Röntgendiffraktogramme in seinem Institut aufnehmen ließ.

Experimenteller Teil

1. Die Herstellung von 5-Chlor-6-hydroxy-1-hydroxymethyl-3-tert.-butylbenzol (I) ist beschrieben⁵.
2. 3-Chlor-2,2'-dihydroxy-5,5'-ditert.-butyl-diphenylmethan (II)

Man gibt zu 21,5 g (0,1 Mol) I 75 g (0,5 Mole) 4-tert.-Butylphenol, reibt mit einigen ml Alkohol zu einem Brei an und fügt 10 ml konz. HCl zu. Das Gemisch bleibt 5 Stdn. im Ölbad bei $110\text{--}120^\circ$. Danach trennt man überschüssiges 4-tert.-Butylphenol vorsichtig durch Vakuum- oder Wasserdampfdestillation ab. Das aus Benzin umkristallisierte Produkt (II) schmilzt bei 151 bis 152° , 80% Ausb.

$C_{21}H_{27}ClO_2$. Ber. C 72,70, H 7,85, Cl 10,22, M = 346,9.
Gef. C 72,50, H 7,77, Cl 10,11, M = 354⁶.

3. 3-Chlor-2,2'-dihydroxy-3'-hydroxymethyl-5,5'-ditert.-butyl-diphenylmethan (III)

Unter gelindem Erwärmen löst man 35 g (0,1 Mol) II und 10 g NaOH sowie etwas Methanol in 20—30 ml Wasser auf. Nach Zugabe von 30 ml 40proz. Formaldehydlösung läßt man 4—5 Tage stehen. Das ausgefallene, durch Dekantieren vom Überstehenden getrennte Produkt löst man in Methanol/Wasser (1:3 Vol.). Die filtrierte Lösung wird in eisgekühlte, verd. HCl eingetropft. Der feinkörnige, weiße Niederschlag schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzin ($90\text{--}140^\circ$) bei 140° , 92% Ausb.

$C_{22}H_{29}ClO_3$. Ber. C 70,10, H 7,76, Cl 9,41, M = 376,9.
Gef. C 69,80, H 7,81, Cl 9,65, M = 365⁷.

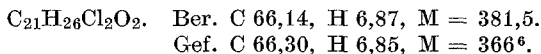
⁵ H. Kämmerer und K. Haberer, Chem. Ber. **96**, 2613 (1963).

⁶ Bestimmt in Cyclopentadecanon (Exalton) nach Rast.

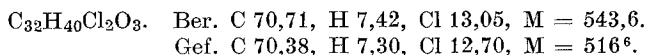
⁷ Bestimmt in Campher nach Rast.

4. *3,3'-Dichlor-2,2'-dihydroxy-5,5'-ditert.-butyl-diphenylmethan (IV)*

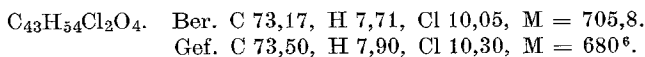
9 g (0,04 Mole) I und 7,4 g (0,04 Mole) 5-Chlor-4-hydroxy-1-tert.-butylbenzol werden mit Alkohol gerade gelöst und 10 ml konz. HCl zugefügt. Nach 4—5stdg. Erhitzen bei 120° (Ölbad) und gelegentlichem Umrühren wird das Produkt aus Benzin oder Methanol umkristallisiert. Schmp. 122°, 60% Ausb.

5. *4-tert.-Butyl-2,6-bis(3-chlor-2-hydroxy-5-tert.-butylbenzyl)-phenol (V)*

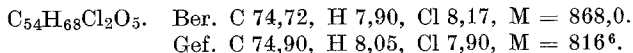
3,8 g (0,01 Mol) III und 2 g (0,011 Mole) 2-Chlor-4-tert.-butylphenol werden mit etwas Alkohol sowie 10 ml konz. HCl sorgfältig vermengt und 6 Stdn. auf 120° (Ölbad) erhitzt. Das kalte, in Cyclohexan gelöste Produkt wird kurz mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und aus Cyclohexan oder Benzin umkristallisiert. Schmp. 175°, 60% Ausb.

6. *2,2'-Dihydroxy-5,5'-ditert.-butyl-3,3'-bis(3-chlor-2-hydroxy-5-tert.-butylbenzyl)-diphenylmethan (VI)*

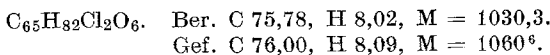
3,8 g (0,01 Mol) III sowie 3,5 g (0,01 Mol) II werden mit 20 ml HCl-gesättigtem Äthanol zu einem dünnen Brei angerieben und unter Rühren 5 Stdn. auf 110—120° (Ölbad) erhitzt. Zum erkalteten Produkt gibt man Benzin und saugt den nach längerem Stehen gebildeten, feinen Kristallbrei ab. Die aus Benzin oder Methanol umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 121°. Ausb. 70%.

7. *Dichlor-fünfkernverbindung (VII)*

4,4 g (0,02 Mole) I und 4,7 g (0,01 Mol) XIII werden in 30 ml mit HCl gesätt. Äthanol unter gutem Rühren während 5 Stdn. auf 110—120° (Ölbad) gehalten. Zum erkalteten Produkt gibt man Benzin. Der nach 3—4 Tagen entstandene Niederschlag wird gut abgesaugt, mit Methanol und Wasser umgefällt und aus Benzin umkristallisiert. Schmp. 185°, Ausb. 65%.

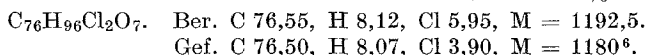
8. *Dichlor-sechskernverbindung (VIII)*

4,5 g (0,021 Mole) I und 6,4 g (0,01 Mol) XIV werden in 120 ml mit HCl gesätt. Äthanol gelöst und 3 Tage unter starkem Rückfluß gekocht. Nach Zufügen von Wasser zur abgekühlten Reaktionsmischung wird der Niederschlag filtriert, danach abwechselnd aus Benzin und Methanol umkristallisiert. Schmp. 148°, Ausb. 40%.



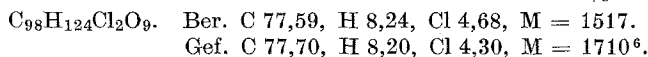
9. Dichlor-siebenkernverbindung (IX)

7,7 g (0,02 Mole) III und 4,7 g (0,01 Mol) XIII werden in 120 ml mit HCl gesätt. Äthanol gegeben und 4 Tage unter starkem Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird filtriert und das feste Produkt mit jenem vereinigt, das man durch Versetzen des Filtrats mit Wasser erhält. Nach Umfällen aus Alkohol und Eisessig sowie Umkristallisieren aus Benzin und Methanol schmilzt das Produkt bei 222—224°, Ausb. 50%.



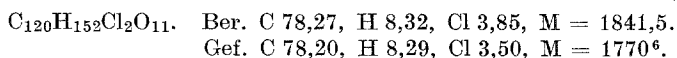
10. Dichlor-neunkernverbindung (X)

4,4 g (0,021 Mole) I und 11,3 g (0,01 Mol) XVII werden in 150 ml mit HCl gesätt. Äthanol 5 Tage unter starkem Rückfluß gekocht. Das wie bei IX aufgearbeitete Produkt schmilzt bei 154—156°, Ausb. 30%.



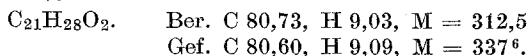
11. Dichlor-elfkernverbindung (XI)

7,7 g (0,02 Mole) III und 11,3 g (0,01 Mol) XVII werden wie bei X behandelt und aufgearbeitet. Das Produkt schmilzt bei 242—243°, 50% Ausb.

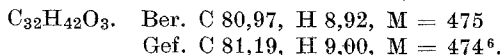


12. 2,2'-Dihydroxy-5,5'-ditert.-butyl-diphenylmethan (XII), 4-tert.-Butyl-2,6-bis(2-hydroxy-5-tert.-butyl-benzyl)-phenol (XIII) und Vierkernverbindung XIV.

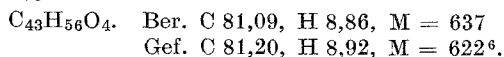
3,6 g (0,01 Mol) II werden in 7 ml 2n methanol. KOH gelöst und in Gegenwart von 10 g feuchtem Raney-Ni hydrierend enthalogeniert³. Nach etwa 5 Stdn. wird filtriert, die Lösung mit Eisessig angesäuert und Wasser zugeetzt, bis nichts mehr fällt. Das gut ausgewaschene und getrocknete Produkt wird nacheinander aus Benzin und Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 156° (156°¹), Ausb. 75%.



Verbindung XIII wurde nach abgeänderter Vorschrift¹ folgendermaßen hergestellt: 21,0 g (0,1 Mol) 2,6-Dihydroxymethyl-4-tert.-butylphenol und 150 g (1 Mol) 4-tert.-Butylphenol werden mit etwas Äthanol angerieben, 20 ml konz. HCl zugegeben und 3—4 Stdn. unter gutem Rühren auf 110 bis 120° (Ölbad) erhitzt. Nach Zufügen von 250 ml Benzin wird bis zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und das restliche 4-tert.-Butylphenol, wenn notwendig, durch Wasserdampfdestillation entfernt. Nach Umkristallisieren aus Benzin oder Methanol schmilzt das Produkt bei 218—220° (216—217°¹). Ausb. 52%.



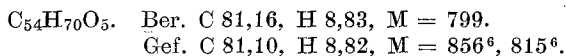
Die Vierkernverbindung XIV wird entsprechend der Herstellung von XII durch hydrierende Enthalogenierung von VI erhalten. Schmp. 211° (206 bis 207°¹). Ausb. 64%.



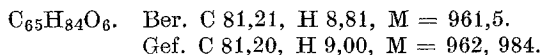
13. *Fünfkern-(XV)-, Sechskern-(XVI)- und Siebenkernverbindung XVII)*

Die Verbindungen werden durch hydrierende Enthalogenieierung von VII, VIII und IX erhalten.

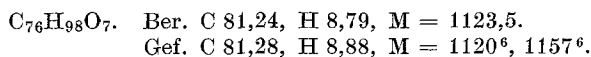
Fünfkernverbindung XV: Schmp. 216—217° (199—201°¹), Ausb. 60%.



Sechskernverbindung XVI: Schmp. 250° (250°¹). Ausb. 58%.

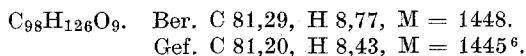


Siebenkernverbindung XVII: Schmp. 249—250° (246—247°¹). Ausb. 65%.



14. *Neunkernverbindung XVIII*

15,2 g (0,01 Mol) X werden in 15 ml 2n methanol. KOH und 70 ml Methanol gelöst und in Gegenwart von 10 g feuchtem, mit H₂ gesättigtem *Raney-Ni* während 14 Stdn. hydrierend enthalogeniert³. Nach Entfernen des Nickels, Ansäuern des Filtrates mit Eisessig und Ausfällen mit Wasser schmilzt das mehrfach umgefällte und aus Methanol und Benzin umkristallisierte Produkt bei 224—226°. Ausb. 60%.



15. *Elfkernverbindung XIX*

Die Herstellung entspricht der von XVIII. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das Produkt bei 140°. Ausb. 67%.

