

# Darstellung höhermolekularer p-Kresol-Formaldehydkondensate mit einheitlicher Konstitution und einheitlicher Molekelgröße

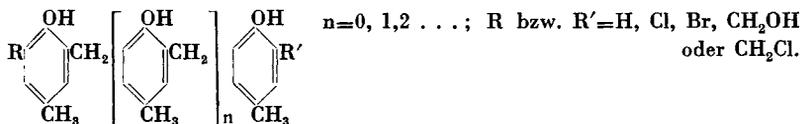
II. Mitteilung<sup>1)</sup>

Von H. KÄMMERER und W. RAUSCH<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 31. Mai 1957)

## ZUSAMMENFASSUNG:

Um Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht und physikalischen sowie chemischen Eigenschaften aufdecken zu können, werden weitere höhermolekulare p-Kresol-Formaldehydkondensate mit einheitlicher Konstitution und einheitlicher Molekelgröße dargestellt. Die Struktur dieser Produkte kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



I

## SUMMARY:

Further higher molecular p-cresol-formaldehyde condensates are prepared with uniform structure and uniform molecular weight in order to find a relation between molecular weight and physical or chemical properties. The structure of these compounds may be given by following formula: see formula I  $n = 0, 1, 2 \dots$ ; R respectively  $R' = \text{H, Cl, Br, CH}_2\text{OH}$  or  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

## 1. Einleitung

Makromolekulare Produkte, selbst wenn sie einen einheitlichen und bekannten Aufbau besitzen, sind doch meistens uneinheitlich hinsichtlich des Molekulargewichts. Es ist leicht einzusehen, daß physikalische Eigenschaften und Reaktionsverhalten makromolekularer Produkte von

<sup>1)</sup> Siehe I. Mitteil.: Makromolekulare Chem. 18/19 (1956) 9 und dort aufgeführte Literatur.

<sup>2)</sup> Teil der zukünftigen Dissertation, Mainz 1957, D 77.

der Molekulargewichtsverteilung abhängen können. Die Zusammenhänge zwischen Molekulargewichtsverteilung und physikalischen sowie chemischen Eigenschaften sind nicht leicht oder auch nicht eindeutig genug zu ermitteln. Die Kenntnis der Abhängigkeit der Eigenschaften vom Molekulargewicht einer molekulareinheitlichen Verbindung ist demnach Voraussetzung zur Ermittlung der Abhängigkeit von einer Molekulargewichtsverteilung.

Phenol-Formaldehydkondensate sind gewöhnlich nicht nur molekularuneinheitlich, sondern auch hinsichtlich des Aufbaus uneinheitlich. Über die Darstellung von höhermolekularen p-Kresol-Formaldehydkondensaten mit einheitlicher Konstitution bzw. mit einheitlichem Aufbau und einheitlichem Molekulargewicht ist vorangehend berichtet worden<sup>1)</sup>. Vorliegend wird die Darstellung weiterer Produkte der letzten Art, sowie von hierzu nötigen Ausgangsverbindungen mitgeteilt.

## 2. Dargestellte Verbindungen

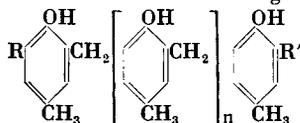
Die verwendeten Versuchsmethoden sind in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> beschrieben. Um die erhaltenen Verbindungen bezeichnen zu können, wird wie früher<sup>1)</sup> verfahren: die Anzahl der nach Struktur I verbundenen p-Kresolkerne wird mit einer arabischen Ziffer wiedergegeben. Die Atome oder Atomgruppen in Orthostellung zur phenolischen Hydroxylgruppe im ersten bzw. letzten p-Kresolkern werden mit ihren Atomsymbolen links bzw. rechts mit Bindestrichen an die arabische Ziffer angefügt (Kurzformel siehe Tab. 1).

## 3. Versuchsteil (Beispiele)

- a) 3,3'-Dibrom-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan.  
 Dibrom-zweikern Br-2-Br  
 14,0 g (0,05 Mole) 2-Brom-6-brommethyl-4-methyl-phenol<sup>4)</sup> (Br-1-CH<sub>2</sub>Br) und 9,4 g (0,05 Mole) 2-Brom-4-methyl-phenol im Wasserbad 20 h auf 60–70° C erwärmen. Auskristallisieren lassen. Aus Benzol umkristallisieren oder sublimieren. Nadeln und Nadelbüschel.
- b) 2,6-Bis-(3-Brom-2-oxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol.  
 Dibrom-dreikern Br-3-Br  
 Darstellung wie bei Cl-3-Cl<sup>1)</sup>.
- c) 3,3'-Bis-(2-Oxy-3-brom-5-methyl-benzyl)-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan  
 Dibrom-vierkern Br-4-Br

<sup>4)</sup> E. ADLER, SV. TINGSTAM, O. CASPERSON, Ark. Kem. Mineralog. Geol. 15 B. Nr. 10 (1941).

Tabelle 1. Dargestellte p-Kresol-Formaldehydkondensate mit einheitlicher Konstitution und einheitlicher Molekülgröße



Kurzformel	Bruttoformel	n	% C	% H	%	M**)	Schmp. ° C	% Rein- aus- beute
			a) ber. b) gef.	a) ber. b) gef.	Hal*) a) ber. b) gef.			
R = R' = Br								
Br-2-Br	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0	46,66 46,34	3,66 3,65	41,40 41,30	386 378	157—158	20
Br-3-Br	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	1	54,56 54,74	4,38 5,01	31,57 30,80	506 514	180	34
Br-4-Br	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	2	59,44 60,20	4,83 5,01	25,52 25,26	626 632	203—204	50
Br-5-Br	C <sub>39</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>2</sub>	3	62,74 62,93	5,13 5,41	21,41 21,56	747 698	131—132	64
Br-6-Br	C <sub>47</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	4	65,13 65,29	5,35 5,43	18,44 17,84	867 856	250—252	39
Br-7-Br	C <sub>55</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub> Br <sub>2</sub>	5	66,94 66,36	5,52 5,53	16,19 16,59	987 882	285—286	50
R = Br; R' = H oder CH <sub>2</sub> OH								
Br-2-H	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Br	0	58,65 58,32	4,92 4,82	26,02 25,93	307 298	170—171	65
Br-2-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> Br	0	56,99 57,08	5,08 5,06	23,70 23,73	337 335	158	68
R = Cl; R' = H, CH <sub>2</sub> OH oder CH <sub>2</sub> Cl								
Cl-3-H	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> Cl	1	72,15 72,06	6,05 6,11	9,26 9,52	383 —	187—188	77
Cl-3-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> Cl	1	69,81 69,35	6,10 6,25	8,59 8,29	413 —	170—171	50
Cl-2-CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	61,75 62,01	5,18 5,48	22,79 22,64	311 304	149,5—150,5	45
R = CH <sub>3</sub> ; R' = H, Cl oder CH <sub>2</sub> OH								
CH <sub>3</sub> -2-H <sup>3)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0	79,31 —	7,49 —	— —	242 238	147	75
CH <sub>3</sub> -2-Cl	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> Cl	0	69,43 69,42	6,19 6,20	12,81 13,19	277 272	148—149	56
CH <sub>3</sub> -2-CH <sub>2</sub> OH	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	0	74,97 74,76	7,40 7,43	— —	272 260	145	65

\*) Hal = Halogen

\*\*) M = Molekulargewicht. Bestimmung nach E. FROMM und A. FRIEDRICH, Z. angew. Chem. 39 (1926) 824.

3) Zur Darstellung siehe auch E. ZIEGLER, J. HONTSCHIK und L. MILOWIZ, Mh. Chem. 78 (1948) 334.

Höhermolekulare p-Kresol-Formaldehydkondensate mit einheitlicher Konstitution

3,07 g (0,01 Mole) 3-Brom-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (Br-2-H) und 3,37 g (0,01 Mole) 3-Brom-3'-oxymethyl-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (Br-2-CH<sub>2</sub>OH) in 12 ccm Äthanol lösen. 1,2 ccm HBr (48%ig) zugeben. 20 h am Rückflußkühler erhitzen. Auskristallisieren lassen. Absaugen. Aus Äthanol-Benzol (1:1) umkristallisieren.

d) Dibrom-fünfkern Br-5-Br

1,08 g (0,01 Mole) p-Kresol und 7,42 g (0,02 Mole + 10% Überschuß) 3-Brom-3'-oxymethyl-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (Br-2-CH<sub>2</sub>OH) und 5 ccm konz. HCl und 5 ccm Dioxan im offenen Rundkolben 1 h im Ölbad auf 130° C (Ölbadtemperatur) erhitzen. Nach 30 Min. nochmals 5 ccm Dioxan zugeben. Schmelze mit Glasstab rühren. Nach beendeter Reaktion Schmelze mit wenig Dioxan lösen. Mit Methanol fällen. Reinigung durch weiteres Lösen in Dioxan und Fällern mit Methanol.

e) Dibrom-sechskern Br-6-Br

2,28 g (0,01 Mole) 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (H-2-H) und 7,42 g (0,02 Mole + 10% Überschuß) 3-Brom-3'-oxymethyl-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (Br-2-CH<sub>2</sub>OH) und 5 ccm konz. HCl und 5 ccm Dioxan im offenen 100-ccm-Rundkolben 1 h im Ölbad auf 130° C (Ölbadtemperatur) erhitzen. Aufarbeitung wie bei Beispiel d).

f) Dibrom-siebenkern Br-7-Br

3,48 g (0,01 Mole) 2,6-Bis-(2-Oxy-5-methyl-benzyl) -4-methyl-phenol<sup>b)</sup>(H-3-H) und 7,42 g (0,02 Mole + 10% Überschuß) 3-Brom-3'-oxymethyl-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (Br-2-CH<sub>2</sub>OH) und 2 ccm konz. HCl und 5 ccm Dioxan im offenen 100-ccm-Rundkolben 1 h im Ölbad auf 150° C (Ölbadtemperatur) erhitzen. Aufarbeitung wie bei Beispiel d).

g) 3-Brom-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan

Monobrom-zweikern Br-2-H

Darstellung wie bei Cl-2-H<sup>1)</sup>.

h) 3-Brom-3'-oxymethyl-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan

Brom-zweikern-alkohol Br-2-CH<sub>2</sub>OH

Darstellung wie bei Cl-2-CH<sub>2</sub>OH<sup>1)</sup>

i) 3-Chlor-3'-(2-Oxy-5-methyl-benzyl)2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan

Monochlor-dreikern Cl-3-H

8,8 g (0,03 Mole) 3-Chlor-3'-oxymethyl-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan<sup>1)</sup>

(Cl-2-CH<sub>2</sub>OH) in 16 g (0,15 Mole) 4-Methyl-phenol unter leichtem Erwärmen lösen. Erkalten lassen. 0,5 ccm konz. HCl zugeben. 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmen. Mit 30 ccm Benzin versetzen. Über Nacht stehen lassen. Absaugen. Aus Benzol umkristallisieren.

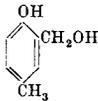
j) 3-Chlor-3'-(2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-benzyl)-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan

Chlor-dreikern-alkohol Cl-3-CH<sub>2</sub>OH

3,8 g (0,01 Mol) 3-Chlor-3'-(2-Oxy-5-methyl-benzyl)-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (Cl-3-H) in einer Lösung von 1,2 g (0,03 Mole) NaOH in 3 ccm Methanol und 2 ccm Wasser lösen. 3 ccm Formalin (30%ig) zugeben. 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen. Gesamten Ansatz in 400 ccm Wasser und 200 ccm Methanol lösen. Mit Essigsäure (5%ig) unter mechanischem Rühren fällen. Absaugen. Aus Essigester umkristallisieren.

<sup>b)</sup> M. KOEBNER, Z. angew. Chem. 46 (1933) 251.

Tabelle 2. Durch hydrierende Dehalogenierung dargestellte Verbindungen  
(Aufarbeitung wie bei Beispiel m)

Dargestellte Verbindung a) Bruttoformel b) Konstitution c) Hilfsformel	Ausgangs- verbindung a) Bruttoformel b) Hilfsformel	Ausgangs- ver- bindung (g)	Raney- nickel (g)	KOH (g)	Schmp. a) gef. b) Lit.	Rein aus- beut. (%)
a) $C_{15}H_{16}O_2$	a) $C_{15}H_{14}O_2Br_2$ b) Br-2-Br	1,93	2	0,6		77
b) I; n = 0; R = R' = H	a) $C_{15}H_{15}O_2Br$ b) Br-2-H	18,4	10	3,7	a) 126	75
c) H-2-H <sup>5)</sup>	a) $C_{15}H_{14}O_2Cl_2$ b) Cl-2-Cl	5,94	5	2,5	b) 126	50
	a) $C_{15}H_{15}O_2Cl$ b) Cl-2-H	2,63	2	0,6		72
a) $C_{23}H_{24}O_3$	a) $C_{23}H_{22}O_3Br_2$ b) Br-3-Br	0,253	1	0,1	a) 214-215	86
b) I; n = 1; R = R' = H	a) $C_{23}H_{22}O_3Cl_2$ b) Cl-3-Cl	6,3	5	2,6	b) 214-215	50
c) H-3-H <sup>5)</sup>	a) $C_{23}H_{23}O_3Cl$ b) Cl-3-H	11,5	5	2,5		66
a) $C_{31}H_{32}O_4$	a) $C_{31}H_{30}O_4Br_2$ b) Br-4-Br	1,88	2	0,6	a) 173	77
b) I; n = 2; R = R' = H	a) $C_{31}H_{30}O_4Cl_2$ b) Cl-4-Cl	0,537	1	0,2	b) 173	66
c) H-4-H <sup>5)</sup>						
	a) $C_8H_9O_2Br$ b) Br-1-CH <sub>2</sub> OH	4,34	4	1,2	a) 107	40
c) H-1-CH <sub>2</sub> OH <sup>6)</sup>	a) $C_8H_9O_2Cl$ b) Cl-1-CH <sub>2</sub> OH	4,3	10	1,4	b) 107	40
a) $C_{16}H_{18}O_3$	a) $C_{16}H_{17}O_3Br$ b) Br-2-CH <sub>2</sub> OH	3,37	3	0,6	a) 136	52
b) I; n = 0; R = H; R' = CH <sub>2</sub> OH	a) $C_{16}H_{17}O_3Cl$ b) Cl-2-CH <sub>2</sub> OH	7,3	15	1,4	b) 136	65
c) H-2-CH <sub>2</sub> OH <sup>7)</sup>						

<sup>6)</sup> H. v. EULER, E. ADLER, G. EKLUND u. O. TÖRNGREN, Ark. Kem. Mineralog. Geol. 15 B. Nr. 9 (1941).

<sup>7)</sup> E. ADLER, Ark. Kem. Mineralog. Geol. 14 B. Nr. 23 (1941).

k) 3-Chlor-3'-chlormethyl-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan

Chlor-zweikern-pseudochlorid  $\text{Cl}-2-\text{CH}_2\text{Cl}$

5,8 g (0,02 Mole) 3-Chlor-3'-oxymethyl-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan ( $\text{Cl}-2-\text{CH}_2\text{OH}$ ) in 150 ccm Benzol lösen. Unter Eiskühlung 7 h HCl einleiten. Mit Natriumsulfat trocknen. Filtrieren. Aus der eingeeengten Lösung scheiden sich nadelförmige Kristalle ab, die durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol gereinigt werden.

l) 3-Chlor-2,2'-dioxy-3',5,5'-trimethyl-diphenylmethan

Methyl-chlor-zweikern  $\text{CH}_3-2-\text{Cl}$

Darstellung wie bei  $\text{Cl}-2-\text{H}^1$ ).

m) 2,2'-Dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan<sup>5)</sup>

Zweikern  $\text{H}-2-\text{H}$

1,93 g (0,005 Mole) 3,3'-Dibrom-2,2'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan ( $\text{Br}-2-\text{Br}$ ) in einer Lösung von 0,6 g (etwa 0,01 Mole) KOH in 10 ccm Dioxan und 10 ccm Methanol lösen. Unter Zusatz von 2 g (feuchtem) Raney-Nickel katalytisch hydrieren. Nach beendeter Reaktion (1 h) Raney-Nickel abtrennen. Lösung mit Eisessig ansäuern. Mit 500 ccm Wasser ausfällen. Absaugen. Aus Äthanol umkristallisieren. Farblose Prismen. Mischschmelzpunkt mit der nach KOEBNER<sup>5)</sup> dargestellten Substanz: Schmp. 126° C (Lit.: F 126° C).

n) 2,2'-Dioxy-3,5,5'-trimethyl-diphenylmethan

Monomethyl-zweikern  $\text{CH}_3-2-\text{H}$

13,8 g (0,05 Mole) 3-Chlor-2,2'-dioxy-3',5,5'-trimethyl-diphenylmethan ( $\text{CH}_3-2-\text{Cl}$ ) in 50 ccm 1 n methanolischer KOH lösen. Unter Zusatz von 10 g (feuchtem) Raney-Nickel katalytisch hydrieren. Nach beendeter Reaktion (5 h) Raney-Nickel abtrennen. Mit 300 ccm Wasser ausfällen. Aus Benzol umkristallisieren oder sublimieren. Farblose Nadeln.

o) 2,2'-Dioxy-3'-oxymethyl-3,5,5'-trimethyl-diphenylmethan

Methyl-zweikern-alkohol  $\text{CH}_3-2-\text{CH}_2\text{OH}$

Darstellung wie bei  $\text{Cl}-2-\text{CH}_2\text{OH}^1$ ).

#### 4. Diskussion

Die in Tab. 1 beschriebenen sechs ersten Verbindungen stellen Vertreter einer polymerhomologen Reihe dar, wobei die höchstmolekulare Verbindung ein Molekulargewicht von etwa 1000 besitzt. Diese Verbindungen sind weiße Substanzen, die gegenüber einfachen Phenolen eine stark verminderte Autoxydationsneigung zeigen. Wie sich aus röntgenographischen Untersuchungen<sup>8)</sup> ergibt, nimmt die Kristallinität mit wachsendem Molekulargewicht ab. An molekulareinheitlichen p-t-Butyl-phenolformaldehydkondensaten<sup>9)</sup> wurde früher schon festgestellt, daß mit wachsendem Molekulargewicht die Größe der Kristalle abnimmt.

Der Schmelzpunkt der Verbindungen der neuen polymerhomologen Reihe steigt fast linear mit dem Molekulargewicht an, ebenso wie bei

<sup>8)</sup> Unveröffentlichte Versuche des Autors.

<sup>9)</sup> A. ZINKE, R. KRETZ, E. LEGGEWIE u. K. HÖSSINGER, Mh. Chem. **83** (1952) 1213.

der entsprechend aufgebauten chlorhaltigen polymerhomologen Reihe<sup>1)</sup>. Ausnahmen bilden eigenartiger Weise die Verbindungen Br-5-Br bzw. Cl-5-Cl<sup>8)</sup> ( $C_{39}H_{38}O_5Br_2$  bzw.  $C_{39}H_{38}O_5Cl_2$ ). Die Löslichkeiten in Benzol und Naphthalin werden mit steigendem Molekulargewicht geringer, wieder mit Ausnahme von Br-5-Br und Cl-5-Cl, die eine überraschend gute Löslichkeit zeigen. Alle dargestellten Verbindungen waren in Dioxan gut löslich.

Nach unseren Erfahrungen an den chlorhaltigen Verbindungen der vorher aufgebauten polymerhomologen Reihe<sup>1)</sup> können die Ausbeuten bei den bromhaltigen Verbindungen der neuen Reihe noch gesteigert werden. Diese bromhaltigen Verbindungen sind ebenfalls mit guten Ausbeuten der hydrierenden Enthalo-genierung<sup>10)</sup> (Tab. 2) zugänglich; die so erhaltenen Produkte können dann zum Aufbau weiterer höhermolekularer Vertreter derselben polymerhomologen Reihe dienen.

Die Molekulargewichte der beschriebenen Verbindungen wurden mehrfach<sup>8)</sup> mit gleichem Ergebnis bestimmt, zunächst kryoskopisch (Tab. 1) und dann mit Hilfe der endständigen Halogenatome im Sinne einer Endgruppenbestimmung. Diese kann ebenfalls in verschiedener Weise durchgeführt werden: als Elementaranalyse und durch quantitative Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs bei der hydrierenden Dehalogenierung; beide Methoden ergeben eine gute Übereinstimmung.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der Firma CHEMISCHE WERKE ALBERT, Wiesbaden-Biebrich, für die Förderung der vorliegenden Arbeit. Der eine von uns (W. R.) dankt der BASF, Ludwigshafen/Rh., für die gewährte Unterstützung.

<sup>10)</sup> H. KÄMMERER u. M. GROSSMANN, Chem. Ber. 86 (1953) 1492.