

Über die Struktur der künstlichen Harze*

7. Mitt.: Zum oxydativen Abbau von $\text{CH}_2\text{-N}$ -Brücken in Phenol-Hexa-Kondensaten

Von

G. Zigeuner und K. Jellinek

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 25. Februar 1959)

Durch Abbau mittels oxydativer Alkalischmelze werden Einblicke in die Härtung von Phenol mit Hexamethylenetetramin gewonnen.

In einer ausführlichen Untersuchung über die Härtung von Phenolen mit Hexamethylenetetramin haben G. Zigeuner und Th. Völker¹ festgestellt, daß die Umsetzung von o, p-reaktiven Phenolen unter bevorzugtem Angriff der o-Stellen verläuft und angenommen, daß die Härtung von Phenol mit Hexamethylenetetramin in erster Stufe zu Ketten führt, in welchen die Phenolkern durch o-ständige Dimethylenaminbrücken verknüpft sind. Zur Lösung dieser Frage wurden nun geeignete Abbauverfahren entwickelt.

Nach G. Zigeuner und H. Weichsel² werden Ketten, welche aus Phenolkernen und o-ständigen Dimethylenaminbrücken aufgebaut sind, durch p-Toluidin zu entsprechenden Toluididen gecrackt. Diese Methode versagt jedoch beim Abbau p-ständiger Dimethylenaminbrücken; merkwürdigerweise kann auch das 2,2'-Dihydroxydibenzylamin mit p-Toluidin nicht gespalten werden. Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit dem oxydativen Abbau von Phenol-Hexa-Kondensaten. Durch m-nitrobenzolsulfosaures Natrium können Dihydroxydibenzylamine mit abgeblockten Kernstellen in guten Ausbeuten in die entsprechenden Hydroxy-

* Herrn Prof. Dr. A. Musil zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ G. Zigeuner und Th. Völker, Mh. Chem. **83**, 100 (1952).

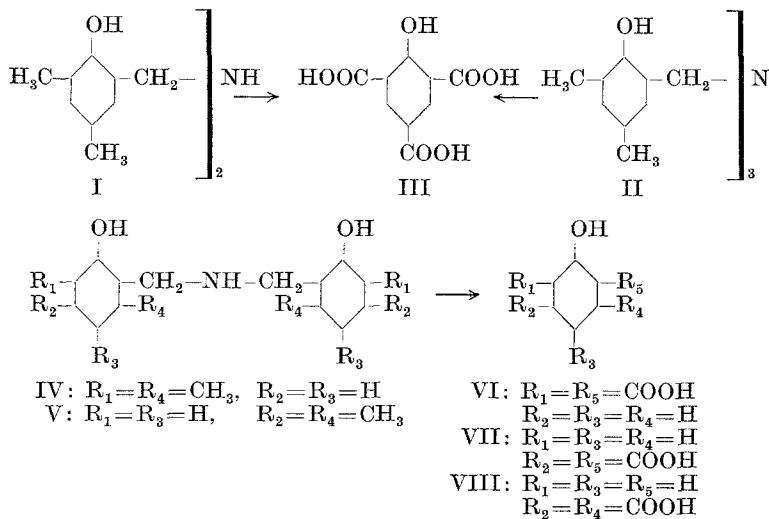
² G. Zigeuner und H. Weichsel, Mh. Chem. **86**, 154 (1955).

benzaldehyde übergeführt werden. Diese Synthese von 3,5-disubstituierten o-Hydroxybenzaldehyden ist den meisten Laboratoriumsmethoden überlegen und soll in einer eigenen Arbeit besprochen werden.

Der Abbau von $\text{CH}_2\text{-N}$ -Brücken in Dihydroxydibenzylaminen mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium wird jedoch durch Anwesenheit von reaktiven Kernstellen weitgehend gestört, so daß die genannte Umsetzung zum Abbau von Phenol-Hexa-Kondensaten nicht geeignet ist. Als störende Reaktion tritt hier die schon von G. Zigeuner und O. Gabriel³ beobachtete intermolekulare Crackung von $\text{CH}_2\text{-N}$ -Brücken durch reaktive Kernstellen unter Methylenbrückenbildung ein.

Diese intermolekulare Crackung von Dihydroxydibenzylaminen kann durch Anwendung der oxydativen Alkalischemelze mit PbO_2 , bei welcher sehr rascher Abbau der $\text{CH}_2\text{-N}$ -Brücken erfolgt, weitgehend unterdrückt werden⁴.

Wie zunächst durchgeführte Modellversuche zeigen, lassen sich das 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethyldibenzylamin I und das Tris-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-amin II auf diese Weise leicht in Hydroxytrimesinsäure III überführen. Hingegen findet bei der Oxydation des



2,2'-Dihydroxy-3,3',6,6'-tetramethyldibenzylamins IV und des 2,2'-Dihydroxy-4,4',6,6'-tetramethyldibenzylamins V Decarboxylierung statt. Aus IV bildet sich die 2-Hydroxyisophthalsäure VI, aus V bilden sich die 2-Hydroxyterephthalsäure VII und die 5-Hydroxyisophthalsäure VIII.

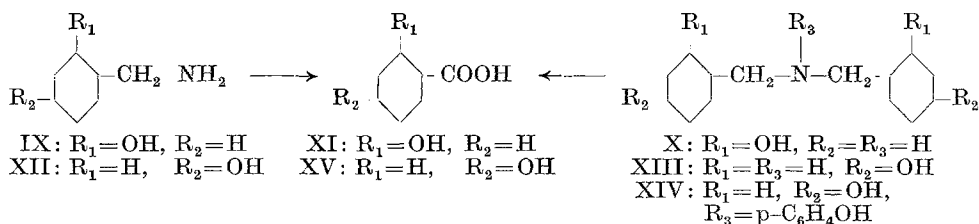
Während der Abbau der Xylenol-Hexa-Kondensate IV und V durch

³ G. Zigeuner und O. Gabriel, Mh. Chem. **81**, 952 (1950).

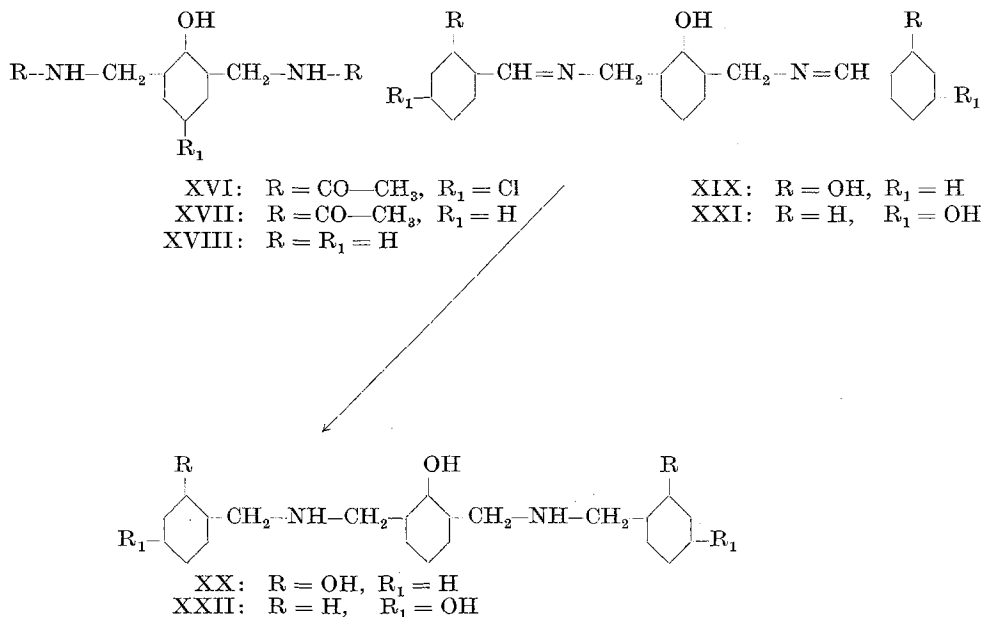
⁴ G. Zigeuner und K. Jellinek, Mh. Chem. **87**, 793 (1956).

oxydative Alkalischemelze in unübersichtlicher Weise vor sich geht und zu Produkten führt, aus deren Konstitution nicht mit Sicherheit auf die Struktur der Ausgangskörper geschlossen werden kann, verläuft der Abbau von Phenol-Hexa-Kondensaten ohne Nebenreaktionen.

Das o-Hydroxybenzylamin IX und das 2,2'-Dihydroxydibenzylamin X werden in Salicylsäure XI übergeführt, das 4-Hydroxybenzylamin XII, das 4,4'-Dihydroxydibenzylamin XIII sowie das Tribenzylamin XIV geben in hohen Ausbeuten p-Hydroxybenzoesäure XV.



Zur Synthese der als Modelle benötigten Dreikerne XX und XXII wurde das 2,6-Bis-(acetylaminomethyl)-4-chlor-phenol XVI mit Raney-Nickel zu XVII dehalogeniert und hieraus durch Verseifung das 2,6-(Bisamino-methyl)-phenol XVIII gewonnen. Das Diamin XVIII konnte mit Salicylaldehyd bzw. p-Hydroxybenzaldehyd in die Azomethin-Dreikerne XIX und XXI übergeführt werden, welche katalytisch zum 2,6-Bis-(2-hydroxybenzylaminomethyl)-phenol XX und 2,6-Bis-(4-hydroxy-



benzylaminomethyl)-phenol XXII hydriert wurden. Durch oxydative Alkalischmelze wird XX in Salicylsäure XI und 2-Hydroxyisophthalsäure gespalten, während XXII in analoger Weise in die Carbonsäuren XI und VI übergeführt wird. Die Trennung der Carbonsäuren gelang auf präparativem Weg. Zur Untersuchung der im folgenden Abschnitt geschilderten oxydativen Schmelzen von Phenol-Hexa-Harzen wurde neben der präparativen Trennung auch die Papierchromatographie der Phenolcarbonsäuren ausgearbeitet.

Zur Darstellung der Phenol-Hexa-Harze wurden Phenol und Hexamethylentetramin im Molverhältnis 3:2 bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Reaktionszeit gehärtet. Wie aus der beigefügten Tabelle hervorgeht, tritt bei Härtung von Phenol und Hexamethylentetramin bei 100° zunächst fast ausschließlich o-Verknüpfung unter Bildung des 2,2'-Dihydroxydibenzylamins X und o-verknüpfter Ketten der Bauart XX ein. Erst bei oxydativem Abbau von Harzen, die durch längere Härtung bei 100° bzw. bei höheren Temperaturen erhalten werden, kann die Bildung von 4-Hydroxyisophthalsäure XXIV beobachtet werden, welche auf p-ständige Verknüpfung schließen läßt. Doch überwiegt auch hier, wie die Ausbeuten an Salicylsäure XI und 2-Hydroxyisophthalsäure VI zeigen, noch immer die o-Verknüpfung.

Bei Härtung eines bei 100° gewonnenen Kondensates auf 180° findet unter NH_3 -Abspaltung dreidimensionale Verknüpfung statt; hierfür spricht das Auftreten von Hydroxytrimesinsäure in den Endprodukten des oxydativen Abbaus.

Durch die oxydative Alkalischmelze werden nicht nur $\text{CH}_2\text{-N}$ -Gruppen, sondern auch Methylenbrücken erfaßt. Während die bei Temperaturen von 100—130° gewonnenen Phenol-Hexa-Kondensate, wie aus den N-Werten hervorgeht, hauptsächlich $\text{CH}_2\text{-N}$ -Brücken aufweisen, enthält das durch Härtung bei 180° gewonnene Kondensat Methylenaminbrücken neben Methylenbrücken. Eine Aussage über die Stellung der Methylenbrücken oder Methylenaminbrücken kann auf Grund der Ergebnisse der oxydativen Alkalischmelze nicht gemacht werden. Hingegen lassen sich aus dem oxydativen Abbau der Härtungsprodukte definierter Phenol-Hexa-Kondensate Schlüsse auf den Härtungsmechanismus ziehen.

Nach G. Zigeuner und O. Gabriel³ kann das Dibenzylamin IV unter intermolekularer Crackung zu einem Dreikern reagieren. Analoge Vorgänge treten bei der Härtung des 2,2'-Dihydroxydibenzylamins X ein, wobei unter intermolekularer Reaktion Crackung von $\text{CH}_2\text{-N}$ -Brücken durch o- und p-Stellen unter Verknüpfung zu größeren Molekülen eintritt. Die oxydative Alkalischmelze des Härtungsproduktes führt zu viel Salicylsäure XI, wenig 2-Hydroxyisophthalsäure VI und viel 4-Hydroxyisophthalsäure XXIV.

Abschließend kann gesagt werden, daß die oxydative Alkalischmelze

von Phenol-Hexa-Kondensaten wichtige Erkenntnisse über den Verlauf der Härtung von Phenol mit Hexamethylentetramin liefert. Hier tritt zunächst hauptsächlich Verknüpfung an den o-Stellen des Phenols unter Dibenzylamin- und Kettenbildung (X, XX) ein, während Verknüpfung an den p-Stellen erst bei längerer Härtungszeit bzw. höherer Temperatur erfolgt. Die Härtung von Kondensaten mit Dihydroxydibenzylaminstruktur erfolgt unter intermolekularer Crackung von $\text{CH}_2\text{-N}$ -Brücken durch reaktive Kernstellen.

Experimenteller Teil

1. Oxydative Alkalischmelze

2 g Phenol-Hexa-Kondensat wurden mit 9—11 g PbO_2 innig verrieben und portionsweise unter gutem Rühren in eine Schmelze von 40 g KOH und 10 g Wasser bei Temperaturen von 320° eingetragen. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit 50proz.

Substanz	Temp.	Zeit	XI	XV	VI	XXIV
XX	—	—	0,9 g	—	0,5 g	—
Phenol-Hexa-Harz	100°	1 Std.	1,3 g	—	0,3 g	Spuren
„	100°	2 Std.	1,4 g	—	0,3 g	Spuren
„	100°	3 Std.	1,05 g	—	0,4 g	0,2 g
„	115°	15 Min.	1,0 g	—	0,6 g	0,2 g
„	115°	1 Std.	1,1 g	—	0,7 g	0,3 g
„	130°	15 Min.	0,6 g	—	0,8 g	0,3 g
„	130°	30 Min.	0,8 g	—	0,8 g	0,4 g
„	130°	1 Std.	0,5 g	—	1,0 g	0,5 g
Phenol-Hexa-Harz* bei 100° , 3 Std.	180°	30 Min.	0,2 g	—	0,7 g	0,4 g

* Daneben entstanden noch 0,3 g Hydroxytrimesinsäure.

Substanz*	Temp.	Zeit	XI	XV	VI	XXIV
Dreikernver- bindung XXII	—	—	—	stark	stark	—
X	180°	2 Std.	stark	—	schwach	stark
Erhitzen von X in wäßr. Alkali	100°	2 Std.	schwach	—	schwach	sehr stark

* Die Angaben beziehen sich auf die papierchromatographische Trennung.

Schwefelsäure angesäuert, dann alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Bleisulfat abgetrennt und gut ausgewaschen. Das erneut angesäuerte Filtrat wird mehrfach mit Äther ausgezogen, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, verdampft und der Rückstand mit überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei Salicylsäure XI übergeht. Der Rückstand wird mit wenig heißem Wasser ausgezogen, im Filtrat kristallisiert 2-Hydroxyiso-

phthalsäure VI aus, im Rückstand befindet sich 4-Hydroxyisophthalsäure XIV. Die Hydroxytrimesinsäure wird durch Eindampfen der wäßrigen Phase nach der Ätherausschüttelung und Extraktion des eingedampften Rückstandes gewonnen.

Bei Oxydation des Dibenzylamins I entsteht Hydroxytrimesinsäure in 76proz. Ausbeute. Das Tribenzylamin II liefert 75% Hydroxytrimesinsäure. Die Ausbeuten an Hydroxybenzoesäuren VI—VIII bei Oxydation der Dibenzylamine IV und V sind gering.

2. Papierchromatographie

Die Papierchromatographie wurde auf S & S 2043 a/gl absteigend in Äthanol, konz. wäßr. Ammoniak, Wasser (80 : 4 : 16) durchgeführt. Zum Entwickeln diente 1proz. Fe(III)-Chloridlösung.

Säure	R_F -Wert	Farbe der Flecken	Fluoreszenz im UV
Salicylsäure XI	0,75	blau	stark blau
p-Hydroxybenzoesäure XV ...	0,57	schwach gelb	—
Hydroxyterephthalsäure	0,50	blau	stark hellblau
4-Hydroxyisophthalsäure XXIV	0,41	violett	schwachblau
2-Hydroxyisophthalsäure VI ..	0,31	rosa	dunkelblau
5-Hydroxyisophthalsäure	0,25	—	stark gelb
Hydroxytrimesinsäure	0,12	gelbbraun	blau

3. Darstellung des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzylaminomethyl)-phenols XX

a) 2,6-Bis-(acetamidomethyl-)-4-Cl-phenol XVI: 60 g p-Chlorphenol wurden in 150 ccm gesätt. alkohol. HCl gelöst und mit Methylolacetamid (dargestellt aus 70 g Acetamid und 35 g Paraform) versetzt. In diese Reaktionslösung wurde 24 Stdn. HCl-Gas eingeleitet (Eiskühlung), das hier ausfallende Hydrochlorid abgenutscht, in Wasser aufgenommen und mit verd. NH_3 XVI in Freiheit gesetzt. Aus 40proz. Alkohol wurden farblose Prismen von Schmp. 202° erhalten. Ausb. 60%.



b) 2,6-Bis-(acetamidomethyl-)-phenol XVII: 6 g XVI wurden in einer Lösung von 100 ccm Alkohol, 3 ccm Wasser und 0,9 g NaOH mit 10 g Raney-Nickel bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Neutralisieren wurde das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und der Rückstand mehrfach aus Wasser umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 175° , Ausb. 80%.



c) 2,6-Bis-aminomethylphenol-hydrochlorid XVIII: 30 g XVII wurden mit 50 ccm Alkohol und 150 ccm HCl (Dichte 1,19) übergossen und unter Einleiten von HCl 6—8 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit HCl-Gas gesättigt, wobei das Hydrochlorid XVIII in langen Spießen anfällt. Schmp. 215° (u. Zers.).

d) Azomethin XIX: 11,5 g Hydrochlorid XVIII wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 12,5 g Salicylaldehyd und 8,6 g NaHCO_3 30 Min. zum Sieden

erhitzt. Beim Abkühlen schied sich XIX in gelben Nadeln aus, die aus Xylol gereinigt wurden. Schmp. 187°.



e) *Dreikern XX*: 2 g Azomethin XIX wurden in 50 ccm Äthanol und 3 ccm HCl (Dichte 1,19) gelöst und mit 100 mg PtO₂, aufgeschlemmt in 20 ccm Alkohol, hydriert. Nach dem Eindampfen wurden farblose hygroskopische Kristalle vom Hydrochlorid XX erhalten, aus welchen der freie Dreikern mit Bicarbonat gewonnen wurde. Reinigung aus Alkohol-Wasser, Schmp.: Zers. ab 180°.



4. 2,6-Bis-(4-hydroxybenzylaminomethyl)-phenol XXII

a) *Azomethin XXI*: 5 g Hydrochlorid XVIII, 6 g p-Hydroxybenzaldehyd, 4,2 g NaHCO₃ wurden in 30 ccm Alkohol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Eindunsten wurden aus Alkohol-Benzol schwach gelbe Nadeln von Schmp. 183° erhalten.



b) *Dreikern XXII*: Die Reduktion von XXI wurde, wie unter 3 e) angegeben, durchgeführt. Das Hydrochlorid von XXII fällt in farblosen, hygroskopischen Kristallen an. Die freie Base wurde aus Alkohol-Wasser gereinigt. Schmp.: Zers. ab 160°.

