

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen

XXVIII. Mitt.: Über lineare und cyclische
Mehrkernmethylenphenole II

Von

A. Zinke, R. Ott und Farouk H. Garrana

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

(Eingegangen am 23. September 1957)

Durch Hydrierung, Abbau und durch Vergleich des Verhaltens linearer Mehrkernverbindungen bei diesen Reaktionen wurde neuerdings experimentell geprüft, ob die Annahme, daß gewisse Härtungsprodukte von Phenolalkoholen cyclische Struktur besitzen, zutrifft.

Bei Arbeiten über Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte bzw. über den Härtungsprozeß von Phenol-Formaldehyd-Harzen erhielten *J. B. Niederl* und *H. B. Vogel*¹ bzw. *A. Zinke* und Mitarbeiter^{2, 3} unter anderem auch Verbindungen, denen sie eine cyclische Struktur I bzw. II zuschrieben. Für die Richtigkeit dieser Annahme fehlt bisher ein einwandfreier Beweis durch Abbau oder auf dem Wege einer eindeutigen Synthese. Der Vergleich physikalischer Eigenschaften von linear gebauten Mehrkernverbindungen III (bis zu 8 Phenolkernen) und den vermutlich cyclisch gebauten vom Typus II ergab wesentliche Unterschiede³, aus denen hervorgeht, daß es sich um Verbindungen von verschiedenem Bau handeln muß.

¹ *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 2512 (1940).

² *A. Zinke* und *E. Ziegler*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **77**, 264 (1944). — *A. Zinke*, *G. Zigeuner*, *K. Hössinger* und *G. Hoffmann*, *Mh. Chem.* **79**, 438 (1948).

³ *A. Zinke*, *R. Kretz*, *E. Leggewie* und *K. Hössinger*, *Mh. Chem.* **83**, 1213 (1952).

In letzter Zeit beschrieben *B. T. Hayes* und *R. F. Hunter*⁴ eine cyclische Verbindung dieser Art (IIb), die sie über den Monoalkohol IVc einer linearen 4-Kern-Verbindung erhielten. Als Beweis für die Richtigkeit der Struktur IIb führen sie an, daß das Infrarotspektrum dieser Substanz nur die Bande einer 1,2,4,6-Tetrasubstitution und nicht die einer 1,2,4-Trisubstitution, wie IVc, erkennen läßt. Nachstehend berichten wir über einige schon vor längerer Zeit⁵ ausgeführte Versuche, die bezweckten, Unterschiede im chemischen Verhalten aufzudecken.

Versuche, I und IIa in perhydrierte Verbindungen, die nach dem *Stuart*-Modell sterisch möglich sind, zu verwandeln, schlugen fehl. Die Verbindungen werden weder durch naszierenden Wasserstoff noch durch katalytische Hydrierung mit Platinoxidkatalysator verändert. Hingegen nehmen die linear gebauten Systeme vom Typus III leicht katalytisch angeregten Wasserstoff auf. Als Reaktionsprodukte entstehen offenbar Gemische verschieden hoch hydrierter Verbindungen, bei denen vielleicht teilweise auch die Hydroxylgruppen reduziert wurden. Auch die Hydrierung der methylierten Mehrkernphenole Va und b brachte analoge Ergebnisse. *p*-tert.-Butylphenol nimmt ebenfalls bei der katalytischen Hydrierung mehr Wasserstoff auf als der Hexahydrostufe entspricht. Aus dem Rohprodukt konnte jedoch das *p*-tert.-Butylcyclohexanol kristallisiert erhalten werden.

Oxydations- und Abbauprobezeitigten nur geringe Ergebnisse. Mit Bleitetraacetat wurden aus I, IIa und IIIa nur amorphe, offenbar acetylierte Substanzen erhalten. Energische Einwirkung von Chromsäure auf IIa führt zu einem vollständigen Abbau, bei mäßigeren Reaktionsbedingungen wird die Substanz nicht angegriffen. Auch Versuche mit Wasserstoffperoxyd und mit Chlorkalk brachten kein brauchbares Ergebnis. Hingegen lieferten einige Oxydationsversuche mit Salpetersäure kristallisierte Verbindungen.

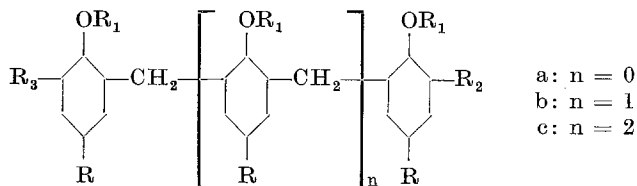
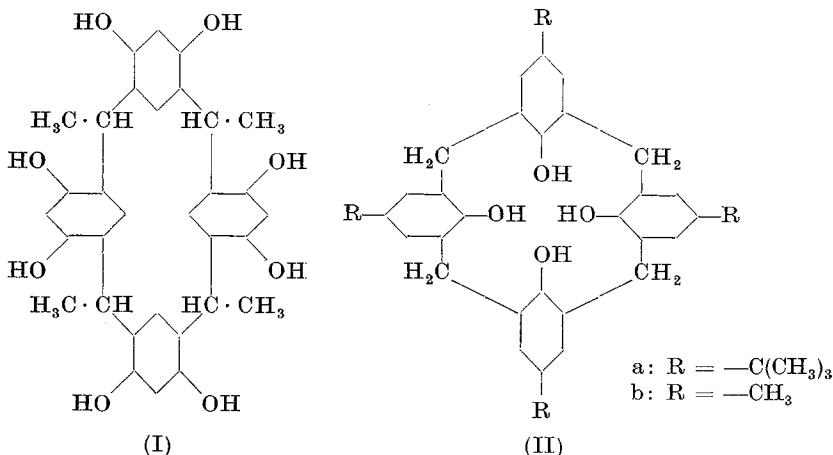
Die linear gebauten Verbindungen IIIa bis c geben bei mäßiger Einwirkung zunächst Nitroderivate. Energischere Behandlung führt zu dem schon bekannten 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetranitro-diphenylmethan VIIa und schließlich zu Pikrinsäure. Ein ähnliches Ergebnis konnte auch bei der cyclischen Verbindung IIa erzielt werden. Einwirkung bei Zimmertemperatur liefert eine amorphe Nitroverbindung mit wahrscheinlich noch unverändertem Kohlenstoffgerüst. Energischere Oxydation mit rauchender Salpetersäure führt auch hier zur Tetranitroverbindung VIIa. Papierchromatographisch ließ sich unter den Reaktionsprodukten auch Pikrinsäure nachweisen. Der Abbau des von *Niederl*¹ beschriebenen cyclischen Kondensationsproduktes I aus Resorcin und Acetaldehyd lieferte Styphninsäure.

⁴ Chem. and Ind. 1956, 193.

⁵ *Farouk H. Garrana*, Dissert. Universität Graz, 1956.

Die linearen Polymethylenphenole und die offenbar cyclisch gebauten Verbindungen I bzw. II weisen demnach, wie die geschilderten Versuche zeigen, wesentliche Unterschiede im chemischen Verhalten auf. Daß der Abbau mit Salpetersäure zu den gleichen Endprodukten führt, war vorauszusehen, denn nach Aufspaltung des 16gliedrigen Ringes müssen ja als Zwischenprodukte linear gebaute Verbindungen entstehen.

Formelübersicht



- III: R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
 IV: R = $-\text{CH}_2$, $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$, $\text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{OH}$
 V: R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}_1 = -\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
 VI: R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = -\text{NO}_2$
 VII: R = $\text{R}_2 = \text{R}_3 = -\text{NO}_2$, $\text{R}_1 = \text{H}$

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: *M. Sobotka* und *H. Biemann*

2,2'-Dimethoxy-5,5'-di-tert.-butyl-diphenylmethan (Va)

0,5 g IIIa wurden mit Dimethylsulfat in 15 ml 30proz. NaOH methyliert. Nach 2stdg. Stehen wurden die abgeschiedenen Flocken aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 87° (unkorr.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (340,50). Ber. C 81,13, H 9,47. Gef. C 81,02, H 9,45.

2,6-Di-(2-methoxy-5-tert.-butyl-benzyl)-4-tert.-butyl-anisol (Vb)

0,5 g IIIb wurden in 20 ml 30proz. NaOH 2 Stdn. unter Nachgabe von NaOH mit Dimethylsulfat methyliert. Das abgeschiedene, teils harzige Reaktionsprodukt wurde nach Umfällen aus Eisessig-Wasser und Trocknen durch Anreiben mit Äther-Petroläther kristallin. Aus Alkohol-Wasser farblose Stäbchen, Schmp. 140 bis 141° (unkorr.).

$C_{35}H_{48}O_3$ (516,77). Ber. C 81,35, H 9,36. Gef. C 81,12, H 9,23.

2,2'-Diacetoxy-3,3'-di-(2-acetoxy-5-tert.-butyl-benzyl)-5,5'-di-tert.-butyl-diphenyl-methan

0,5 g IIIc wurden in 15 ml Essigsäureanhydrid mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad 2 Stdn. erhitzt und die braune Lösung 15 Stdn. stehen gelassen. Zusatz von viel Wasser scheidet ein braunes Öl ab, das durch Schütteln mit mehrmals gewechseltem Wasser erstarrt. Das Reaktionsprodukt ist in allen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther usw., schon in der Kälte leicht löslich. Durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Eingießen in viel Wasser wurde das Acetylderivat als weißes, kristallinisches Pulver vom Schmp. 90° (unkorr.) erhalten.

$C_{51}H_{64}O_8$ (805,08). Ber. C 76,09, H 8,01. Gef. C 76,00, H 7,98.

Katalytische Hydrierung von ein- und mehrkernigen Phenolen

Die Hydrierung erfolgte bei Zimmertemperatur in einer Apparatur, wie sie im *Gattermann-Wieland*⁶ beschrieben ist. Katalysator war Platin-oxyd nach *R. Adams*⁶. Die angegebenen Wasserstoffmengen sind auf 0° und 760 mm Hg umgerechnet.

1. *4-tert.-Butyl-cyclohexanol*: 0,5 g p-tert.-Butylphenol in 15 ml Eisessig gelöst, 0,1 g PtO_2 ; nach 6 $\frac{1}{2}$ Stdn. war die H_2 -Aufnahme beendet.

H_2 -Verbrauch: Ber. 224 ml. Gef. 264 ml (Mehrverbrauch 18%). Durch Wasser wurden aus der filtrierten Lösung weiße Nadeln mit eigenartigem starkem Geruch abgeschieden. Nach Umkristallisieren aus Eisessig-Wasser erhält man 4-tert.-Butyl-cyclohexanol, Schmp. 79°. Mit $FeCl_3$ keine Farb-reaktion.

$C_{10}H_{20}O$ (156,27). Ber. C 76,86, H 12,90. Gef. C 77,02, H 13,11.

2. *Hydrierung von 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxydiphenylmethan*: 0,5 g in Eisessig gelöst, 0,2 g PtO_2 , Laufzeit 6 Stdn. H_2 -Verbrauch: Ber. 302 ml, gef. 342 ml (Mehrverbrauch 13%). Das Reaktionsprodukt wurde durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Aus Petroläther weiße Kristalle, Schmp. 163°. Mischschmp. mit Ausgangssubstanz (Schmp. 168°): 140°.

$C_{17}H_{32}O_2$ (268,45). Ber. C 76,07, H 12,01. Gef. C 76,63, H 11,78.

3. a) *Hydrierung der 2-Kernverbindung IIIa*: 0,5 g IIIa in Eisessig gelöst, 0,2 g PtO_2 , 7 Stdn. H_2 -Verbrauch: Ber. 217 ml, gef. 280 ml (Mehrverbrauch 29%). Aufarbeitung wie bei 2. Reaktionsprodukt schwach gelbliches Öl, das

⁶ Die Praxis des organischen Chemikers, 37. Aufl., S. 328 und 330. Berlin: W. de Gruyter. 1956.

nach Waschen und Trocknen bei 0,01 mm Hg destilliert wurde. Sdp._{0,01}: 80°. In allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{21}H_{40}O_2$ (324,55). Ber. C 77,72, H 12,42.

$C_{21}H_{40}O$ (308,55). Ber. C 81,75, H 13,06. Gef. C 80,50, H 12,27.

Abbruch der Hydrierung nach merkbarer Verlangsamung der H_2 -Aufnahme ergab ebenfalls ein öliges Reaktionsprodukt.

b) *Hydrierung des Dimethylderivats der 2-Kernverbindung Va*: 0,2 g Va in Eisessig gelöst, 0,2 g PtO_2 , 12 Stdn. H_2 -Verbrauch: Ber. 79 ml, gef. 90 ml (Mehrverbrauch 13%). Aufarbeitung wie 3a. Farbloses zähes Öl. Sdp. 80° bei 0,01 mm Hg.

$C_{23}H_{44}O_2$ (352,58). Ber. C 78,35, H 12,57.

$C_{22}H_{42}O$ (322,55). Ber. C 81,91, H 13,13.

Gef. C 80,69, 80,70, H 12,44, 12,63.

4. *Hydrierung der 3-Kernverbindung IIIb*: 0,2 g IIIb in Eisessig gelöst; a) 0,1 g PtO_2 , Abbruch nach berechneter H_2 -Aufnahme (9 Stdn.); b) 0,2 g PtO_2 , 12 Stdn. H_2 -Verbrauch: Ber. 85 ml, gef. a) 84, b) 94 ml (Mehrverbrauch 13%). Aufarbeitung wie 2, weiße mikrokristalline Substanz, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Reinigung durch mehrmaliges Umfällen aus Eisessig-Wasser. Schmp. unscharf bei a) 72°, b) 75°.

$C_{32}H_{60}O_3$. Ber. C 77,99, H 12,27, M = 492,80.

$C_{32}H_{60}O$. Ber. C 83,40, H 13,13, M = 460,80.

Gef. a) 82,63, H 11,62.

b) C 81,66, H 12,03, M = 512; 480 (nach *Fromm* und *Friedrich* in Naphthalin).

5. *Hydrierung der 4-Kernverbindung IIIc*: 0,2 g IIIc in Eisessig gelöst, 0,1 bzw. 0,2 g PtO_2 , 20 Stdn. H_2 -Verbrauch: Ber. 84 ml, gef. 92 ml (Mehrverbrauch 10%). Aufarbeitung wie 2. Weiße mikrokristalline Substanz, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Nach Umfällen aus Alkohol-Wasser unscharfer Schmp. bei 115° u. Zers.

$C_{43}H_{80}O_4$ (661,07). Ber. C 78,12, H 12,20.

$C_{43}H_{80}O$ (613,07). Ber. C 84,24, H 13,15. Gef. C 84,53, H 11,35.

Einwirkung von Salpetersäure auf ein- und mehrkernige Phenole

1. *o-Nitro-p-tert.-butylphenol*⁷: In die Lösung von 2 g p-tert.-Butylphenol in 20 ml Eisessig werden innerhalb 1 Std. 10 ml 2 n HNO_3 eingetropfelt. Die orangefarbene Lösung wird mit 2 n NaOH alkalisch gemacht. Durch Sättigen mit Kochsalz scheidet sich das Na-Salz in schönen, orangefarbenen Nadeln ab. Aus dem Salz erhält man durch Säurezusatz das o-Nitro-p-tert.-butylphenol als hellgelbes Öl. Zweimaliges Wasserdampfdestillieren, wobei es jeweils aus dem Destillat mit Äther extrahiert wird, und Vakuumdestillation bei 72 bis 78° und 1 mm Hg liefert ein gelbes Öl mit eigenartigem, scharfem Geruch. Das schön kristallisierende orangefarbige Ca- und Ba-Salz sind wie das Na-Salz leicht wasserlöslich. Schon CO_2 setzt aus den Salzen das Nitrophenol in Freiheit.

$C_{10}H_{13}O_3N$ (195,22). Ber. N 7,17. Gef. N 7,50.

⁷ Siehe auch *Ad. Liebmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1842 (1881).

2. a) *2,2'-Dihydroxy-3,3'-dinitro-5,5'-ditert.-butyldiphenylmethan* VIa (mittels verd. HNO_3): 0,5 g IIIa in 20 ml Eisessig werden tropfenweise mit 2 n HNO_3 versetzt, bis sich eine braune, halb feste, halb ölige Substanz abscheidet. Nach einigem Stehen mit Wasser verdünnen, schütteln und das isolierte, gewaschene Reaktionsprodukt in warmer 2 n NaOH lösen. Beim Erkalten und durch Aussalzen erhält man das Na-Salz in leuchtend roten Kristallen. Umkristallisieren aus Eisessig mit wenig Wasser ergibt hellgelbe Stäbchen und Plättchen (Phenol VI a). Schmp. 129° .

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$ (402,43). Ber. N 6,96. Gef. N 6,64.

Aus der Mutterlauge der obigen braunen Substanz scheiden sich auf weiteren Zusatz von verd. HNO_3 gelbe Kristalle ab, die nach Schmp. und Mischschmp. identisch sind mit *2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetranitrodiphenylmethan* (VIIa), dargestellt nach *F. D. Chattaway* und *R. M. Goepf*⁸.

VIa, in Eisessig gelöst, läßt sich durch gelindes Erwärmen unter tropfenweisem Zusatz von konz. HNO_3 in VIIa (Schmp. 253°) überführen, das sich durch Zusatz von Wasser in hellgelben Kristallen abscheidet.

b) *Nitrierung von IIIa mittels konz. und rauchender HNO_3* : Die konz. Eisessiglösung von IIIa wird tropfenweise mit konz. bzw. rauchender HNO_3 versetzt, bis die auftretende Fällung bestehen bleibt. Nach $\frac{1}{2}$ stünd. Stehen mit Wasser verdünnen und aus Eisessig umkristallisieren. Hellgelbe Prismen, Schmp. und Mischschmp. mit *2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetranitrodiphenylmethan* (VIIa) (dargestellt nach *Chattaway*⁸): 253° .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{N}_4$ (380,23). Ber. N 14,74. Gef. N 14,86.

3. *Nitrierung von IIIb*. a) *Mittels verd. und konz. HNO_3* : Reaktion wie unter 2 a bzw. b. Reaktionsprodukt gelb, amorph, N-haltig.

b) *Mittels rauchender HNO_3* : Reaktion wie 2 b, jedoch schied sich auch nach 2stünd. Stehen kein Reaktionsprodukt ab. Durch Zusatz von Wasser wurde eine amorphe, gelbliche Substanz erhalten, die in Alkohol, Aceton, Essigester schon kalt leicht, in Benzin und aromatischen Kohlenwasserstoffen kaum löslich ist und aus Essigester-Wundbenzin umgefällt wurde. Beim Erhitzen im Schmp.-Röhrchen tritt unter zunehmender Dunkelfärbung Zersetzung ein. Am Papierchromatogramm bleibt die Substanz an der Startlinie mit Streifenbildung zur Lösungsmittelfront haften.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{N}_4$ (542,49)? Ber. N 10,32. Gef. N 10,23.

c) *Abbau zu VIIa und Pikrinsäure*: 0,5 g IIIb wurden unter Eiskühlung in kleinen Portionen in rauchende HNO_3 eingetragen, wobei heftige Reaktion eintrat. Nach einigem Stehen wurden durch Wasserzusatz gelbe Kristalle abgeschieden, die nach Umkristallisieren durch den Schmp. 253° mit VIIa identifiziert wurden.

Gef. N 14,66.

Die gelbe Mutterlauge wurde weiter verdünnt, abgeschiedenes VIIa abfiltriert und dann am Wasserbad eingengt. Beim Erkalten kristallisierte eine gelbe Substanz, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 122° schmolz. Sie wurde durch Kristallform, Löslichkeitsverhältnisse, Stärke der Acidität, Isopurpursäurereaktion⁹ und Mischschmp. als Pikrinsäure identifiziert.

⁸ J. chem. Soc. London 1933, 699.

⁹ *H. Meyer*, Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, 2. Bd.: Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen, S. 233. Berlin: Springer-Verlag. 1933.

4. a) *Nitrierung von IIIc mittels rauchender HNO₃*: Reaktion, Aufarbeitung und Verhalten wie bei 3 b.



b) *Abbau zu VIIa*: In die eisgekühlte Mischung von 6 ml rauchender HNO₃ und 3 ml Eisessig wurde feingepulvertes IIIc in kleinen Mengen eingetragen, bis die Lösung nur mehr langsam erfolgte. Nach 15stünd. Stehen unter Eiskühlung im verschlossenen Kolben wurde bei Zimmertemp. im Vakuum eingeengt, wobei sich gelbe Kristalle von VIIa abschieden.

Gef. N 14,78.

5. a) *Nitrierung von IIa mittels rauchender HNO₃*: Zur Suspension von 1 g IIa in 10 ml Eisessig wurden bei Zimmertemperatur 2 ml rauchende HNO₃ allmählich zugegeben, wobei Lösung unter Gelbfärbung eintritt. Nach 3 Stdn. wurde mit Wasser versetzt und das gefällte, amorphe Reaktionsprodukt mehrmals aus Essigester und Tetrachlorkohlenstoff umgefällt. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Nitrierungsprodukt von 4 a. Beim Erhitzen im Schmp.-Röhrchen dunkeln ab 200°; bis 400° kein Schmp. Beim Erhitzen im Probierröhrchen tritt Explosion ein.



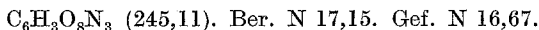
Die Reaktionsmutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und am Wasserbad zur Trockene gebracht. Das gelbe Harz, in Ammoniak gelöst, zeigt am Papierchromatogramm neben dem Fleck auf der Startlinie unter Streifenbildung einen Fleck für Pikrinsäure und einen weiteren mit etwas kleinerem *R_f*-Wert als VIIa.

b) *Abbau zu VIIa*: Durch portionsweises Eintragen von 0,5 g IIa in die eisgekühlte Mischung von 5 ml rauchender HNO₃ und 5 ml Eisessig, wobei jedesmal am Wasserbad bis zum Lösen vorsichtig erwärmt wurde, Stehenlassen bei Zimmertemperatur und hierauf Versetzen mit Eis wurden gelbe Stäbchen von VIIa erhalten.

Gef. N 14,64.

Die nach a erhaltene, amorphe Substanz ließ sich durch Eintragen in Mischungen von rauchender HNO₃-Eisessig 1 : 1, 2 : 1 und selbst rauchende HNO₃ allein nicht zu kristallisierten Körpern abbauen. Das Reaktionsprodukt zeigte keine sichtbare oder papierchromatographisch feststellbare Veränderung.

6. *Cyclische 4-Kernverbindung I*: 0,7 g I wurden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in 5 ml rauchende HNO₃ eingetragen. Nach 12stünd. Stehen in der Kälte wurde im Vak. eingeengt, mit Wasser versetzt und die abgeschiedenen, gelblichen Plättchen aus Äther-Wundbenzin und schließlich Eisessig umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. mit Styphninsäure vom Schmp. 174° (dargestellt nach V. Merz und G. Zetter¹⁰): 174°.



Behandlung von I in Eisessiglösung mit konz. oder auch verd. HNO₃ bei Wassertemperatur ergibt ebenfalls, jedoch unreinere Styphninsäure. Bei Zimmertemperatur wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 681, 2037 (1879).

Zur Papierchromatographie der ein- und mehrkernigen
Nitrophenole

Es wurde aufsteigend chromatographiert; Papier *Schleicher und Schüll* 2043 a, die Substanzen wurden in Ammoniak oder Aceton gelöst aufgetragen. Laufmittel Butanol-2 n-Ammoniak-Wasser (80:2:18). Laufzeit 8 Stdn. Die Substanzen zeigen sich als gelbe Flecke. Zur Identifizierung der Pikrinsäure wurde noch mit einer ammoniakalischen KCN-Lösung besprüht und bei 100° 5 Min. getrocknet (Isopurpursäurereaktion⁹). R_f -Werte: Pikrinsäure: 0,74; 2,6-Dinitro-p-tert.-butylphenol¹¹: 0,84; 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetranitrodiphenylmethan VIIa: 0,49.

¹¹ *A. Studer*, Ann. Chem. 211, 244 (1882). — *K. Jedlicka*, J. prakt. Chem. (2) 48, 97 (1893).