

[N- β -3'.4'-Dimethoxy-phenäthyl]-3-methyl-5-carbäthoxy-piperidon-(2) (IX).

11.8 g Formylester und 7.3 g Homoveratrylamin wurden in alkohol. Lösung zusammengebracht und einige Zeit stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit wenig Essigsäure angesäuert und über Adamsschem Platin katalytisch hydriert. Das Reduktionsprodukt wurde wie oben verarbeitet, wobei IX als ein zähes Öl vom Sdp.₄ 208—215° erhalten wurde. Ausb. 8.5 g.

3.111 mg Sbst.: 7.353 mg CO₂, 2.050 mg H₂O.

C₁₉H₂₇O₅N. Ber. C 65.3, H 7.7. Gef. C 64.5, H 7.4.

4'.5'-Dimethoxy-8-methyl-6-carbäthoxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-9.10-dehydro-[1'.2':1.2-benzo-chinolinizinium]-Salz (X).

8.4 g Piperidon IX, 26 ccm Phosphoroxychlorid und 45 ccm Toluol wurden 1 Stde. im Ölbad in gelindem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit viel Petroläther versetzt und über Nacht stehengelassen. Der von der Flüssigkeit abgetrennte Niederschlag wurde wiederholt mit trockenem Äther gewaschen und in verd. Salzsäure gelöst. Das nach dem Abdampfen verbliebene zähe Produkt wurde in das Cholid übergeführt, welches aus verd. Methanol in hellgelben Körnchen kommt und bei 177—178° schmilzt.

Zur Analyse wurde 20 Stdn. bei 110° im Vak. getrocknet.

3.081 mg Sbst.: 5.886 mg CO₂, 1.721 mg H₂O. — 4.243 mg Sbst.: 0.122 ccm N (24°, 757 mm).

C₁₉H₂₆O₄NCl. Ber. C 52.8, H 6.2, N 3.2. Gef. C 52.1, H 6.3, N 3.2.

4'.5'-Dimethoxy-8-methyl-6-carbäthoxy-3.4.5.6.7.8-hexahydro-[1'.2':1.2-benzo-chinolizin] (II).

1.6 g rohes Chlorid (X:x = Cl) in Alkohol wurden in üblicher Weise katalytisch reduziert. Aus der Reduktions-Lösung wurde Alkohol abdestilliert und der verbliebene Sirup in Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren verbliebene Rückstand wurde aus verd. Methanol umgelöst, wobei sich die Base (II) in farblosen Nadeln abschied. Schmp. 115—116°. Vielleicht lag eine der Racem-Formen vor.

3.120 mg Sbst.: 7.826 mg CO₂, 2.313 mg H₂O. — 4.787 mg Sbst.: 0.192 ccm N (25°, 757 mm).

C₁₉H₂₇O₄N. Ber. C 68.5, H 8.1, N 4.2. Gef. C 68.4, H 8.3, N 4.5.

69. Alois Zinke und Erich Ziegler: Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. V. Mitteilung.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 14. Februar 1941.)

Bei der Härtung reiner *p*- und *o*-substituierter Phenolalkohole bilden sich zunächst unter Abspaltung von Wasser Ketten-Moleküle, in denen die einzelnen Bausteine durch Äthersauerstoffatome verknüpft sind¹⁾²⁾³⁾⁴⁾. Daß

1) A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 126 [1939].

2) F. Hanus u. E. Fuchs, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 327 [1939].

3) F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] **157**, im Druck [1941].

4) A. Zinke u. F. Hanus, B. **74**, 205 [1941].

in den Reaktionsprodukten tatsächlich Äther vorliegen, wurde durch Verseifung mit Bromwasserstoff erwiesen, die zu den Bromiden der Ausgangs-Phenolalkohole führte. Auch das Auftreten geringer Mengen von diesen Alkoholen entsprechenden Dialdehyden, die bei der Härtung durch Krackung schon gebildeter Ketten unter Disproportionierung entstehen, kann als Beweis für die Richtigkeit der Annahme ätherartig gebauter Reaktionsprodukte gelten.

Die aus den bisher untersuchten Einkern- und Mehrkern-Phenol-polyalkoholen erhaltenen Härtungsprodukte waren aber durchwegs harzartige, nicht krystallisierbare Substanzen. Durch die Anwesenheit von zwei oder mehreren Methylol-Gruppen sind die Bedingungen für das Eintreten von Polykondensations-Reaktionen gegeben, deshalb liefern Phenol-polyalkohole bei der Härtung immer höher molekulare, nicht krystallisierbare Polyäther.

Bei Phenol-monoalkoholen, deren reaktionsfähige Stellen durch Substituenten besetzt sind, ist eine Polykondensation nicht zu erwarten, sie müssen vielmehr beim Erhitzen einfache, krystallisierbare Äther geben. Einen Versuch dieser Richtung haben schon K. Auwers und Mitarbeiter⁵⁾ beschrieben. Beim Erhitzen des Dibrom-*p*-oxy-mesityl-alkohols auf 160—170° erhielten sie den Tetrabrom-*p,p'*-dioxy-dimesityl-äther.

Wie wir nun feststellen konnten, reagiert auch das 1.2¹-Dioxy-2.4.6-trimethyl-benzol⁶⁾ ($I, R_1 = R_2 = CH_3$; „*m*-Xylenol-alkohol“) in gleicher Weise. Aus diesem Phenol-monoalkohol entsteht bei 1-stdg. Erhitzen auf 130—140° in gut verlaufender Reaktion der 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyl-äther ($II, R_1 = R_2 = CH_3$). Diese Verbindung krystallisiert aus verd. Essigsäure oder Ligroin in farblosen Plättchen mit dem Schmp. 100—101°. Durch Behandeln des Äthers in Benzol-Lösung mit Chlorwasserstoff tritt, wie bei den bisher untersuchten harzartigen Härtungsprodukten von Phenol-polyalkoholen, Verseifung ein, es bildet sich das dem Xylenol-monoalkohol I entsprechende Chlorid ($IV, R_1 = R_2 = CH_3$, 2¹-Chlor-1-oxy-2.4.6-trimethyl-benzol), das auf gleichem Wege auch direkt⁷⁾ aus I erhalten werden kann.

Dieser Befund und das Ergebnis des oben erwähnten Versuches von K. Auwers und Mitarbeiter⁵⁾ zeigen, daß auch Phenol-monoalkohole beim Erhitzen in Äther übergehen können. Damit sind für unsere Feststellungen über den Verlauf des Härtungsprozesses reiner Phenol-alkohole weitere Stützen erbracht. Der aus dem Monoalkohol I erhaltene Äther ist gegen höheres Erhitzen ziemlich widerstandsfähig, selbst bei 180° wird er nur teilweise verändert, der größte Teil kann unverändert zurückgewonnen werden⁸⁾. Dies läßt vermuten, daß auch die ätherartig gebauten Härtungsprodukte von Phenol-polyalkoholen gegen weiteres Erhitzen ziemlich widerstandsfähig sein müssen und demnach auch in weitgehend gehärteten Produkten noch enthalten sein können.

⁵⁾ K. Auwers u. F. A. Traun, B. **32**, 3316 [1899].

⁶⁾ O. Manasse, B. **35**, 3844 [1902].

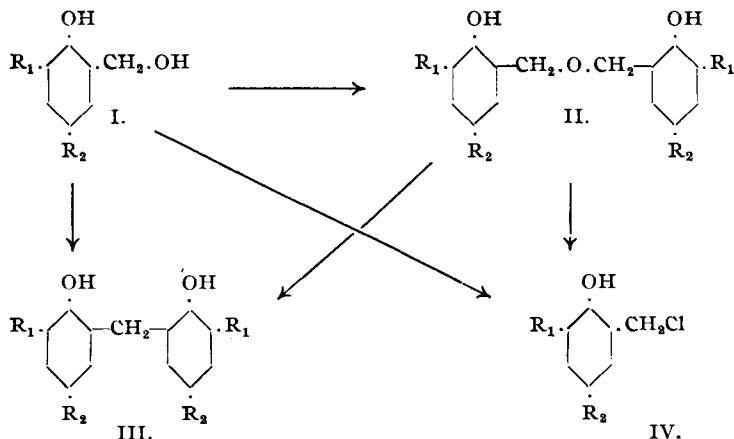
⁷⁾ K. Fries u. K. Kann, A. **353**, 350 [1907].

⁸⁾ Beim Erhitzen des Äthers auf 180° schlagen sich an den kalten Stellen des Reaktionsgefäßes geringe Mengen öligler Tröpfchen nieder. Die alkoholische Lösung dieses Destillats gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Der Äther gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, der *m*-Xylenol-monoalkohol eine rein blaue. Es ist möglich, daß die Farbreaktion des Destillats auf Spaltprodukte des Äthers zurückzuführen ist (Aldehyd?).

Durch Kochen mit 3-proz. wäßriger Natronlauge erleidet aber der von uns dargestellte Äther (II) eine tiefgehende Veränderung, er wird in das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan (III, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$)⁹⁾ verwandelt. Diese schon bekannte Verbindung entsteht auch aus dem Monoalkohol I durch Kochen mit 3-proz. Natronlauge⁷⁾ — wobei der Äther II die Zwischenstufe sein könnte — und durch alkalische⁹⁾ oder saure⁷⁾ Kondensation des *asymm. m*-Xylenols mit Formaldehyd.

Diese durch Natronlauge aus dem Äther bzw. aus dem „*m*-Xylenolalkohol“ bewirkten Bildungen der Diphenylmethan-Verbindung veranlaßten uns, auch das Natriumphenolat des *m*-Xylenol-monoalkohols auf sein Verhalten beim Erhitzen zu prüfen. Wie wir feststellen konnten, entsteht aus diesem nicht der Äther, wie beim Erhitzen des reinen Monoalkohols I, sondern die Diphenylmethan-Verbindung. Auch das Phenolat des Äthers geht beim Erhitzen in diese über. Längeres Erhitzen des Phenolats unter Atmosphärendruck führt zur Verharzung, die vielleicht dadurch bedingt wird, daß der abgespaltene Formaldehyd unter Kondensation neuerlich in Reaktion tritt. Für diese Auffassung spricht, daß die Verharzung nicht erfolgt, wenn man das Erhitzen im Vak. der Wasserstrahlpumpe vornimmt und dadurch für eine möglichst rasche Entfernung des sich bildenden Formaldehyds sorgt.

Als zweites Beispiel eines Phenol-monoalkohols haben wir den Eugenotinalkohol⁶⁾ (I, $R_1 = \text{O} \cdot \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$; 1,6¹-Dioxy-2-methoxy-6-methyl-4-allyl-benzol) untersucht. Der Übergang in den entsprechenden Äther durch Erhitzen auf 130—140° ließ sich bei dieser Verbindung nicht nachweisen. Die Substanz verharzt, kristallisierte Reaktionsprodukte konnten nicht erhalten werden. Die Doppelbindung scheint an der Verharzung nicht beteiligt zu sein, denn das Reaktionsprodukt nimmt glatt ein Molekül Wasserstoff auf. Analog dem Natriumphenolat des Monoalkohols I gibt aber auch das Natriumphenolat des Eugenotinalkohols bei kurzem raschen Erhitzen auf 180° bzw. bei 4-stdg. Erhitzen im Vak. der Wasserstrahlpumpe auf 125°, eine Diphenylmethan-Verbindung (III, $R_1 = \text{O} \cdot \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$; 2,2'-Dioxy-3,3'-dimethoxy-5,5'-diallyl-diphenylmethan).



⁹⁾ K. Auwers, B. 40, 2526 [1907].

Diese entsteht auch aus dem Eugenotinalkohol durch 5-stdg. Kochen mit 10-proz. Natronlauge bzw. durch längere alkalische Kondensation des Eugenols mit Formaldehyd.

Das Ergebnis dieser Versuche zeigt, daß der Reaktionsverlauf bei Phenol-monoalkoholen durch die Gegenwart von Alkalien beeinflusst wird. Ob dies auch für Phenol-polyalkohole zutrifft, werden wir durch weitere Versuche prüfen.

Für die Unterstützung der Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft danken wir herzlichst.

Beschreibung der Versuche.

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyläther (II, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$).

3 g 1.2ⁱ-Dioxy-2.4.6-trimethyl-benzol⁶⁾⁹⁾ (I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$) wurden in einem Kölbchen im Ölbad erhitzt und nach Erreichen einer Badtemperatur von 135—140° das Erwärmen 1 Stde. fortgesetzt. Schon bei etwa 100° schieden sich an den kalten Stellen des Kolbens Wassertropfchen ab, auch trat deutlich der Geruch nach Formaldehyd auf, was darauf schließen läßt, daß neben der Äther-Bildung sich auch andere Reaktionen abspielen. Das Reaktionsprodukt bildete zunächst eine zähe, braungelbe Masse, die im Laufe von 24 Stdn. krystallinisch erstarrte. Es wurde mit Ligroin angerieben und abgesaugt. Rohausb. 1.5 g. Zur Reinigung krystallisierten wir aus siedendem Ligroin oder verd. Alkohol um. Farblose Plättchen, Schmp. 100—101°.

Die neue Verbindung löst sich farblos in wäßr. Natronlauge, ihre Lösung in verd. Alkohol gibt zum Unterschied vom Ausgangsmaterial, dessen Lösung mit Eisenchlorid sich blau färbt, keine Eisenchloridreaktion.

4.691 mg Sbst.: 12.98 mg CO_2 , 3.13 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 75.48, H 7.75. Gef. C 75.46, H 7.46.

Verseifung des Äthers II mit Chlorwasserstoff.

In eine kalte Lösung von 0.5 g des Äthers in 2 g Benzol wurde unter Feuchtigkeitsschutz 1 Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet. Es trat Wasserabscheidung ein. Man ließ einige Zeit verschlossen stehen und trocknete durch Zufügen von entwässertem Natriumsulfat. Beim Abdunsten des Benzols hinterblieb ein Rückstand, der beim Rühren mit dem Glasstab erstarrte.

Das aus Petroläther umkrystallisierte Produkt (farblose, zu Drusen verwachsene Nadeln) schmolz bei 59°. (K. Fries u. K. Kann⁷⁾: 58°.) Der Mischschmelzpunkt mit einer direkt aus dem Monoalkohol (I, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$) gewonnenen Chlorverbindung lag bei der gleichen Temperatur.

6.291 mg Sbst.: 5.11 mg AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OCl}$. Ber. Cl 20.79. Gef. Cl 20.10.

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan⁷⁾⁹⁾

(III, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$).

a) Aus dem Äther II durch Kochen mit Natronlauge: Man kocht 0.1 g des Äthers mit 5 ccm 3-proz. Natronlauge 3 Stdn., säuert die erkaltete Lösung mit verd. Salzsäure an und krystallisiert das abgeschiedene Produkt abwechselnd aus verd. Alkohol und Ligroin um. Farblose Nadeln, Schmp. 148°; der Mischschmelzpunkt liegt bei der gleichen Temperatur.

b) Aus dem Natriumphenolat des 1.2¹-Dioxy-2.4.6-trimethylbenzols (I):

Das Natriumphenolat gewinnt man durch Auflösen von 4.5 g Monoalkohol I und 1.2 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und Eindunstenlassen der Lösung. Der krystalline Rückstand wird mit Essigester angerieben und wiederholt mit Essigester gewaschen. Farblose, feine Nadelchen.

Zur Darstellung des Diphenylmethan-Derivats erhitzt man 1 g Natriumphenolat im Proberöhrchen unter Rühren mit dem Glasstab 1—2 Min. über freier Flamme bis zur Bildung einer klaren, dunkelbraungelben Schmelze. Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von Formaldehyd. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an und krystallisiert das abgeschiedene Produkt aus verd. Alkohol oder Ligroin um. Ausbeute fast quantitativ. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 148°.

Das Diphenylmethan-Derivat entsteht auch in guter Ausbeute bei 1/2-stdg. Erhitzen des Natriumphenolats im Vak. der Wasserstrahlpumpe auf 130—140°.

2.2'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-5.5'-diallyl-diphenylmethan
(III, $R_1 = O.CH_3$, $R_2 = CH_2.CH:CH_2$).

Dieser Diphenylmethan-Körper entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Eugenotinalkohols nach Manasse⁶⁾. Aus dem Ansatz scheiden sich die Natriumphenolate des Eugenotinalkohols und Diphenylmethankörpers ab, letzteres besonders reichlich, wenn man das Reaktionsgemisch länger stehen läßt, als Manasse angibt. Da dieses in Alkohol in der Kälte leichter löslich ist, kann man es aus den Gemischen durch Waschen mit Alkohol herausholen. Aus dem alkohol. Filtrat fallen nach einigen Tagen feine farblose Nadeln aus, die man durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder Wasser reinigt. Den Diphenylmethan-Körper erhält man durch Zersetzung des Phenolats in verd. Alkohol mit Salzsäure. Noch leichter gelingt die Darstellung, wenn man die Kondensation des Eugenols mit Formaldehyd in Gegenwart der ber. Menge Kalilauge vornimmt. Bei diesem Ansatz fällt nur das Kaliumsalz des Diphenylmethan-Derivats aus, da das Kaliumphenolat des Eugenotinalkohols in Wasser leicht löslich ist.

In besonders guter Ausbeute bildet sich die Diphenylmethan-Verbindung durch 5-stdg. Kochen des Eugenotinalkohols mit einem Überschuß 5-proz. wäßr. Natronlauge.

Die neue Verbindung krystallisiert aus verd. Alkohol in weißen Plättchen. Schmp. 84°.

5.156 mg Sbst.: 14.06 mg CO₂, 3.26 mg H₂O.

C₂₁H₂₄O₄. Ber. C 74.02, H 7.11. Gef. C 74.37, H 7.07.

Auch durch kurzes Erhitzen des Natriumphenolats des Eugenotinalkohols auf 200° bildet sich unter Abspaltung von Formaldehyd die Diphenylmethan-Verbindung. Aus 0.75 g Natriumphenolat wurden auf diesem Wege 0.3 g reine Diphenylmethan-Verbindung gewonnen. Der Gewichts-Verlust beim Erhitzen betrug 0.086 g.

Bessere Ausbeuten erhält man beim 4-stdg. Erhitzen im Vak. der Wasserstrahlpumpe auf 125°. Aus der goldgelben Schmelze bekommt man durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser das Natriumphenolat der Diphenylmethan-Verbindung in sehr reiner Form.