

107. Erich Ziegler: Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, VI. Mitteil.: „Über das Salireton“.

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

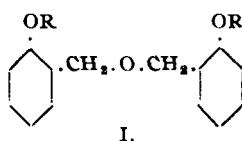
(Eingegangen am 10. April 1941.)

Wie in der letzten Mitteilung A. Zinke und E. Ziegler¹⁾ beschrieben haben, entsteht beim Erhitzen des 1.2¹-Dioxy-2.4.6-trimethyl-benzols (*m*-Xylenol-alkohols) auf 140° in guter Ausbeute ein Abkömmling des *o,o'*-Dioxy-dibenzyl-äthers, der 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyläther. Diese unter Wasserabspaltung verlaufende Reaktion wurde schon in früheren Arbeiten^{2) 3) 4) 5)} als erste Härtungsstufe der Phenoplastbildung erkannt. H. v. Euler und Mitarbeitern⁶⁾ gelang es vor kurzer Zeit, ebenfalls einen Äther von gleichem Bauprinzip durch Erhitzen des Di-*p*-kresylmethan-monoalkohols zu erhalten. Da diese Äther demnach als primäre Härtungsprodukte von Phenolalkoholen von Bedeutung sind, habe ich das Saligenin, dessen reaktionsfähige Stellen z. Tl. noch unbesetzt sind, auf sein Verhalten beim Erhitzen geprüft, um festzustellen, ob auch bei dieser Verbindung eine Ätherbildung eintritt.

Saligenin ist schon früher in dieser Richtung untersucht worden. P. Giacosa⁷⁾ hat durch Erhitzen des *o*-Oxy-benzylalkohols mit Glycerin in der Bombe auf 100° eine in Wasser schwerlösliche Substanz, der er die Formel C₁₄H₁₂O₃ zuschreibt, in einer Ausbeute von 2.5% gewonnen. (Schmp. 120° bis 121°.) Diese Verbindung wurde unter dem Namen „Salireton“ in die Literatur aufgenommen und soll nach Giacosa bei der Härtung aus Saligenin und Salicylaldehyd — letzterer soll durch teilweise Oxydation des Saligenins entstehen — sich unter Abspaltung von Wasser bilden. Nach E. Paterno⁸⁾ entsteht auch durch Belichtung des Saligenins in Acetophenon das Salireton.

Ich habe aus Saligenin durch Erhitzen mit und ohne Glycerin auf 140° unter Atmosphärendruck in weitaus besserer Ausbeute (16%) eine Verbindung erhalten, die die gleichen Eigenschaften aufweist, wie sie Giacosa für das Salireton beschreibt. Die Substanz löst sich leicht in kalter Natronlauge und fällt nach Zusatz verd. Mineralsäuren wieder in Nadeln aus. In kalter konz. Schwefelsäure färbt sie sich rot. Abwechselnd aus Wasser und Heptan umkristallisiert, schmelzen die Nadeln bei 122—123°. Die Elementaranalyse spricht eindeutig für eine Zusammensetzung C₁₄H₁₄O₃.

Das Salireton entsteht demnach aus Saligenin durch Wasserabspaltung und ist seiner Bildungsweise nach ein *o,o'*-Dioxy-dibenzyläther (I, R = H).



¹⁾ B. 74, 541 [1941].

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

³⁾ F. Hanus u. E. Fuchs, Journ. prakt. Chem. [2] 153, 327 [1939].

⁴⁾ F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] 158, im Druck [1941].

⁵⁾ A. Zinke u. F. Hanus, B. 74, 205 [1941].

⁶⁾ E. Adler, H. v. Euler u. H. G. Hasselquist, Ark. Kemi, Mineral. Geol.

14 B, Nr. 24 [1941].

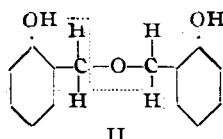
⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 21, 221 [1880].

⁸⁾ C. 1914 I, 2150.

Das Vorhandensein zweier phenolischer Hydroxylgruppen ist durch die Darstellung eines Dibenzooats erwiesen worden.

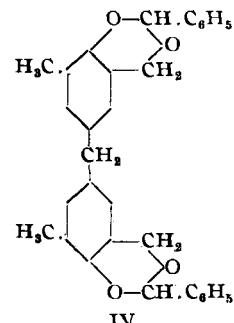
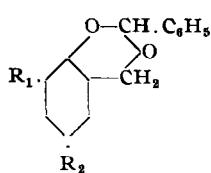
Auffallend ist die Widerstandsfähigkeit sowohl des Saligenins als auch des Saliretons gegenüber Alkalien. A. Zinke und E. Ziegler¹⁾ haben gezeigt, daß der *m*-Xylenol-alkohol und der aus diesem durch Erhitzen entstehende 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther durch Kochen mit verd. Natronlauge glatt in ein Diphenylmethanderivat, das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan übergeht. Dagegen wurden selbst nach mehrstündigem Kochen des Saligenins und des Äthers I mit Natronlauge verschiedener Konzentration die Ausgangsmaterialien quantitativ und unverändert zurückgewonnen. Auch das Natriumphenolat des Saligenins erleidet beim Erhitzen keine Veränderung. Bei einer Kalischmelze wurde als einzige faßbares Zersetzungprodukt Salicylsäure erhalten.

Beim Erhitzen des Saliretons über seinen Schmelzpunkt bildet sich, wie unter anderem auch Giacosa nachwies, Salicylaldehyd. Die Entstehung des Salicylaldehyds steht vollkommen im Einklang mit den Beobachtungen von A. Zinke und Mitarbeitern²⁾, die bei der Härtung von Phenol-di-alkoholen die den Ausgangsstoffen entsprechenden Dialdehyde isolieren konnten. Diese Aldehyde entstehen durch Krackung aus den primär entstehenden Polyäthern. Das Salireton könnte sich analog nach folgendem Schema (II) spalten.



Die Bildung von Salicylaldehyd bei der Verharzung des Saligenins spricht demnach ebenfalls für das Auftreten eines Äthers als Zwischenstufe. Es ist natürlich von besonderer Wichtigkeit für die Aufklärung des Verlaufs des Härtungsprozesses festzustellen, in wieweit die frei werdenden Aldehyde den weiteren Reaktionsmechanismus beeinflussen. Auf diese Möglichkeit ist von A. Zinke und F. Hanus³⁾ schon hingewiesen worden.

R. Adams⁴⁾ hat aus Saligenin, Benzaldehyd und Benzoesäure durch Kochen das 2-Phenyl-1,3-benzo-dioxan erhalten. Ich habe Versuche in dieser Richtung mit substituierten *o*-Oxy-benzylalkoholen und Benzaldehyd bzw. Salicylaldehyd durchgeführt. *m*-Xylenol-alkohol, 2-Oxy-3,5-dichlor-



¹⁾ R. Adams, M. F. Fogler u. C. W. Kreger, C. 1923 I, 681.

benzylalkohol und Bis-[4.5¹-dioxy-3.5-dimethyl-phenyl]-methan ließen sich mit Benzaldehyd in saurer Lösung zu Abkömmlingen des 2-Phenyl-1.3-benzodioxans (III u. IV) kondensieren. Salicylaldehyd gab keine krystallinen Produkte.

Allem Anschein nach herrscht hier infolge der *o*-Stellung des phenolischen Hydroxyls zur Methylolgruppe die Tendenz zur Ringbildung vor, denn es könnte sich auch ein kettenförmiges Acetal bilden. Die Frage, ob eine solche Acetalisierung bei der Härtung von Phenol-alkoholen stattfindet, ist noch offen, es besteht aber die Möglichkeit, daß sie an der Resitbildung mitwirkt. Versuche in dieser Richtung werden weitergeführt.

Hrn. Prof. Dr. A. Zinke danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

(Analysen: Dipl.-Ing. K. Lercher.)

Salireton (2.2'-Dioxy-dibenzyläther) (I, R = H).

a) Aus Saligenin unter Zusatz von Glycerin: 2 g Saligenin wurden mit einigen Tropfen Glycerin versetzt und in einem Kölbchen im Ölbad im Laufe einer Stunde allmählich auf 140° erhitzt. Um eine Sublimation des Saligenins zu vermeiden, wurde das Reaktionsgefäß mit einem Kork, der einen kleinen Einschnitt besaß, verschlossen. Ab 100° war ganz geringe Abspaltung von Formaldehyd zu beobachten. Nach dem Erkalten verblieb eine braungelbe, zähe Masse, die mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde. Aus dem Filtrat schieden sich nach Abkühlung Plättchen ab. Ausb. 0.3 g (16.2% d. Th.). Das schon ziemlich reine Produkt wurde mehrmals aus Heptan oder Ligroin umkrystallisiert und zeigte dann einen Schmp. von 122—123°.

Das Salireton löst sich leicht in verd. Laugen und fällt durch Zusatz von Mineralsäuren wieder krystallin aus. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und Ligroin. Verd. wäsr. Lösungen färben sich nach Zusatz von Eisenchlorid blaß violettrot. In konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle rot und gehen beim gelinden Erwärmten mit roter Farbe in Lösung.

4.105, 3.991 mg Sbst.: 10.96, 10.67 mg CO₂, 2.24, 2.22 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13. Gef. C 72.82, 72.92, H 6.10, 6.22.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.68, H 5.31.

b) Aus Saligenin ohne Zusatz: 0.5 g Saligenin wurden ohne Zusatz von Glycerin unter den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, erhitzt und aufgearbeitet. Man erhält auf diesem Wege das Salireton in etwas schlechterer Ausbeute¹⁰⁾ (etwa 10%). Schmp. 122°.

3.244 mg Sbst.: 8.74 mg CO₂, 1.84 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13. Gef. C 73.48, H 6.34.

Dibenzoat des Saliretons (I, R = .OC.C₆H₅): 0.05 g Salireton wurden in einer Lösung von 0.1 g Natronlauge in 5 ccm Wasser gelöst und in längeren Abständen unter Schütteln tropfenweise Benzoylchlorid zugegeben. Das ausgefallene krystalline Produkt wurde abgesaugt, gut mit heißem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und in der Siede-

¹⁰⁾ Bemerkenswert ist, daß diese Reaktion trotz Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen selten in der gewünschten Richtung verläuft. Meist setzt bei 100—110° lebhafte Formaldehyd-Entwicklung ein, man erhält ein verharztes Produkt, das kein Salireton enthält.

hitze mit Wasser bis zur leichten Trübung versetzt. Beim Erkalten fielen farblose Nadeln aus. In Ligroin, Petroläther und Heptan kaum, in Alkohol und Chloroform leicht löslich. Schmp. 115°.

3.916 mg Sbst.: 10.99 mg CO₂, 1.84 mg H₂O.

C₂₂H₂₂O₆. Ber. C 76.69, H 5.07. Gef. C 76.54, H 5.25.

Acetal aus *m*-Xylenol-alkohol mit Benzaldehyd (III, R₁ = R₂ = CH₃).

1.5 g *m*-Xylenol-alkohol wurden mit 1 g Benzaldehyd und 5 ccm Wasser vereinigt, leicht erwärmt, um den Alkohol in Lösung zu bringen. Nach dem Abkühlen wurden wenige Tropfen konz. Salzsäure zugefügt und unter Eiskühlung stehengelassen. Nach 2 Tagen fielen feine Nadeln aus. Sie wurden von anhaftendem Öl durch Absaugen befreit und zur weiteren Reinigung mit wenig Ligroin angerieben. Man löst das Produkt bei Zimmertemperatur in Alkohol, fügt bis zur Trübung Wasser zu und kühlt mit Eis. Ausb. 0.5 g. Lange feine Nadeln, Schmp. 46°. Die noch nicht beschriebene Verbindung ist unlöslich in Lauge, gibt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid und spaltet bei Erwärmen mit verd. Säuren Benzaldehyd ab.

3.503, 4.000 mg Sbst.: 10.30, 11.76 mg CO₂, 2.15, 2.48 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.96, H 6.72. Gef. C 80.19, 80.18, H 6.87, 6.94.

Acetal aus 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohol mit Benzaldehyd (III, R₁ = R₂ = Cl).

0.9 g 2-Oxy-3.5-dichlor-benzylalkohol, 0.5 g Benzaldehyd, 5 ccm Wasser und einige Tropfen konz. Salzsäure wurden vermengt und 3 Tage unter Eiskühlung stehengelassen. Das feste Kondensationsprodukt wird mit verd. Lauge ausgeschüttelt, abgesaugt und mit Petroläther angerieben. Es krystallisiert aus verd. Alkohol oder Petroläther in feinen farblosen Nadeln aus. Schmp. 87—88°. Ausb. 1.2 g.

Dieses Acetal gibt keine Eisenchloridreaktion, ist in wäßr. Lauge unlöslich und spaltet beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren Benzaldehyd ab.

3.259 mg Sbst.: 7.12 mg CO₂, 1.12 mg H₂O.

C₁₄H₁₀Cl₂O₂. Ber. C 59.79, H 3.59. Gef. C 59.59, H 3.85.

Diacetal aus Bis-[4.5¹-dioxy-3.5-dimethyl-phenyl]-methan (IV).

0.7 g Bis-[4.5¹-dioxy-3.5-dimethyl-phenyl]-methan, 0.5 g Benzaldehyd, 5 ccm Wasser und einige Tropfen konz. Salzsäure werden vermischt. Nach 24-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur ist die Hauptmenge in wäßr. Lauge unlöslich geworden. Das Rohprodukt wird mit Alkohol angerieben und aus wäßr. Aceton, noch besser aus einer Mischung von Chloroform-Alkohol, umkrystallisiert. Ausb. 1.2 g. Farblose Plättchen, die bei 140° schmelzen.

Unlöslich in Petroläther und Ligroin, in Alkohol kaum, in Aceton, Chloroform und Benzol leicht löslich. Eine Farbreaktion mit Eisenchloridlösung tritt nicht auf. Das Verhalten gegen Lauge und verd. Säuren ist dasselbe wie das der oben beschriebenen Acetale.

4.518 mg Sbst.: 13.27 mg CO₂, 2.48 mg H₂O.

C₃₁H₂₈O₄. Ber. C 80.15, H 6.07. Gef. C 80.10, H 6.14.