

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 11. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1729—1805. — 5. November.

239. Alois Zinke und Erich Ziegler: Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, VII. Mitteilung.

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

(Eingegangen am 1. Oktober 1941.)

Bei der Härtung von Phenoldialkoholen entstehen zunächst, wie A. Zinke¹⁾, F. Hanus und E. Ziegler erstmalig nachgewiesen haben, durch Abspaltung von Wasser zwischen den Methylolgruppen Verbindungen (Polyäther), deren aromatische Kerne durch $-\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2$ -Gruppen verknüpft sind²⁾.

Zum gleichen Ergebnis gelangten später unabhängig von uns auch H. v. Euler³⁾ und Mitarbeiter auf Grund von Modellversuchen. Bestätigt wird die „Ätherbrücken-Theorie“ auch durch Härtungsversuche an Phenolmonoalkoholen, bei welchen als Reaktionsprodukte krystallisierte Derivate von Oxybenzyläthern gefaßt werden konnten^{3,4,5)}. H. v. Euler⁵⁾ und Mitarbeiter sowie K. Hultsch⁶⁾ haben dann in mehreren Arbeiten gezeigt, daß die Härtungsreaktion bei Phenolmonoalkoholen mit der Entstehung von Dibenzyläthern nicht abgeschlossen ist. Außer den Dibenzyläthern und Abkömmlingen des Diphenylmethans bilden sich bei höherer Härtungstemperatur auch über Chinonmethide⁷⁾ Diphenyläthan- und Diphenyläthylen-Verbindungen. Aus der Entstehung von Chinonmethiden und ihren Umwandlungs-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 126 [1939].

²⁾ Auch H. Greth (Angew. Chem. **51**, 719 [1938], 17. Mai 1938) hat die Möglichkeit der Ausbildung von Ätherbrücken $-\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2-$ bei der Härtungsreaktion in Betracht gezogen. Unsere Versuche, die zur Erkenntnis des Äther-Bauprinzipts für die Resol-Härtungsprodukte führten, waren schon vor dem Erscheinen der Mitteilung Greths abgeschlossen. H. Hönel wies auf dieses Ergebnis unserer Arbeiten schon in einem am 17. Februar 1938 gehaltenen Vortrag über Phenolkunstharze hin (Nachrichten der Beckacite-Kunstharzfabrik, Hamburg-Wien, 6. Jahrg., 1938, Heft 9/10).

³⁾ F. Adler, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **14** B, Nr. 23 [1940]; E. Adler, H. v. Euler u. H. G. Hasselquist, ebenda **14** B, Nr. 24 [1940]; H. v. Euler, E. Adler u. B. Bergström, ebenda **14** B, Nr. 25 [1940]; H. v. Euler, E. Adler u. B. Bergström, ebenda **14** B, Nr. 30 [1941].

⁴⁾ A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 541 [1941]; E. Ziegler, B. **74**, 841 [1941].

⁵⁾ H. v. Euler, E. Adler u. J. O. Cedwall, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **14** A, Nr. 14 [1941]; E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **15** A, Nr. 7 [1941].

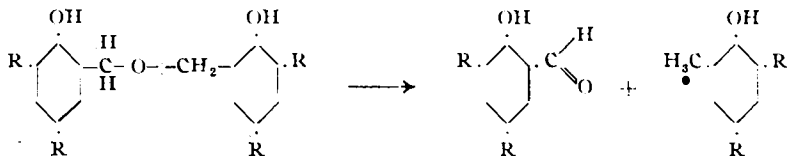
⁶⁾ K. Hultsch, B. **74**, 898, 1533, 1539 [1941].

⁷⁾ Bei der Fortführung unserer Versuche mit *m*-Xylenolalkohol (B. **74**, 541 [1941]) konnten auch wir das polymere Chinonmethid fassen. Während dieser Arbeiten erschienen die Mitteilungen von H. v. Euler⁶⁾ u. Mitarbb. und die von K. Hultsch⁶⁾, weshalb wir von einer Weiterführung dieser Versuche Abstand nahmen.

produkten bei der Härtung von Phenolmonoalkoholen schließen H. v. Euler⁵⁾ und K. Hultzs⁶⁾, daß deren Bildungsreaktionen allgemein bei der Resitbildung eine Rolle spielen. In dieser allgemeinen Fassung scheint uns aber die Annahme von der Rolle der Chinonmethide bei der Resolhärtung noch nicht genügend begründet; es fehlt bisher der Nachweis, daß Chinonmethide bzw. aus diesen entstehende Produkte auch bei der Härtung von Phenolpolyalkoholen auftreten.

Neben den Polyäthern entstehen aus den Phenoldialkoholen schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen in geringer Menge die den Ausgangsalcoholen entsprechenden Dialdehyde^{1,3)}. Wir erklärten deren Bildung durch thermische Spaltung der Polyäther, denn auch einfache Dibenzyläther (Dibenzyläther^{8,9)}, Dicumyläther¹⁰⁾), die keine phenolischen Hydroxylgruppen besitzen, zeigen das gleiche Verhalten. Sie zerfallen bei der thermischen Spaltung in Aldehyde und Kohlenwasserstoffe.

K. Hultzs⁶⁾ nimmt hingegen an, daß die Aldehyde über Chinonmethide gebildet werden, wobei sich Oxydo-Reduktionsvorgänge abspielen sollen. Er schließt aus der Tatsache, daß wir beim Verharzen von Phenoldialkoholen und bei der Härtung von Phenolalkoholen aus Phenolen mit drei reaktionsfähigen Stellen, beispielsweise beim Saligenin, Phenolaldehydbildung nachgewiesen haben, daß offensichtlich Chinonmethide nicht nur beim Erhitzen der untersuchten disubstituierten Resolmodelle, sondern ganz allgemein bei der Resitbildung auftreten. Diese Annahme ist nicht genügend begründet, denn aus den Versuchen von K. Hultzs⁶⁾ geht nicht einwandfrei hervor, daß bei den von ihm untersuchten Beispielen die Aldehydbildung über Chinonmethide erfolgt. Hultzs⁶⁾ konnte Phenolaldehyde nur bei Härtungsversuchen isolieren, bei denen er direkt von Phenolmonoalkoholen oder Dibenzyläthern ausging. Bei einigen Versuchen gelang es aber Hultzs⁶⁾, Phenole zu fassen, die an Stelle der Methylolgruppe einen Methylrest aufweisen. Die Bildung derartiger Phenole entspricht unserer Annahme, daß die Phenolaldehyde beim Härtungsvorgang durch thermische Spaltung der zunächst entstehenden Dibenzyläther im Sinne des Schemas:



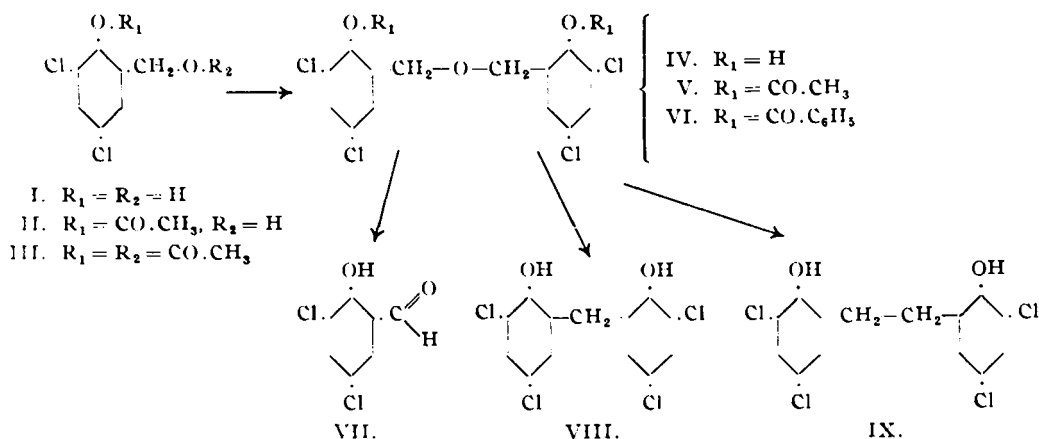
entstehen. Diese Auffassung wird u. E. durch das Ergebnis der Versuche von Hultzs⁶⁾ nicht widerlegt.

Bei den bisher von uns untersuchten Phenolalkoholen traten bei der Härtung immer nur geringe Mengen von Phenolaldehyden auf. Nachstehend beschreiben wir als Beispiel einer Härtungsreaktion, bei der beträchtliche Mengen eines Phenolaldehydes entstehen, Versuche mit dem 3,5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol (I).

⁵⁾ F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] **158**, 245 [1941]; A. Zinke u. F. Hanus, B. **74**, 205 [1941].

⁹⁾ S. Cannizzaro, A. **92**, 116 [1854].

¹⁰⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. VI [1923], S. 544.



Ein polymeres Chinonmethid, das wir in Analogie zu den Versuchen mit *m*-Xylenolalkohol (X) im Härtingsprodukt zu finden hofften, konnten wir nicht fassen.

Beim Erhitzen des Dichlor-oxybenzylalkohols (I) auf 130—140° tritt unter Wasserabspaltung die Bildung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-dibenzyläthers (IV) ein. Ein Teil des Phenolalkohols I sublimiert unzersetzt, ähnlich wie Saligenin. Diese beiden *o*-Phenolalkohole sind demnach verhältnismäßig härtingsbeständig. Der Rückstand, der nach Behandeln mit Petroläther zur Entfernung von unverändertem Phenolalkohol, aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure in farblosen Nadeln krystallisiert, ist der erwartete Äther IV. Rohausbeute 0.7 g aus 1 g I. Der reine Äther schmilzt bei 110—111°, seine wäßrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaurot gefärbt.

Der Äther IV läßt sich auf den üblichen Wegen benzoylieren und acetylieren. Die Dibenzoylverbindung VI krystallisiert in Nadelchen mit dem Schmp. 148—151°, die Acetylverbindung V schmilzt bei 131—133°. Letztere entsteht auch durch Erhitzen einer Monoacetylverbindung des Dichlor-oxybenzylalkohols, die in guter Ausbeute durch Erwärmen von I mit Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure zugänglich ist. Aus der Überführbarkeit dieser Monoacetylverbindung in das Diacetat des Äthers V ist zu schließen, daß die phenolische Hydroxylgruppe verestert wurde, demnach der 3,5-Dichlor-2-acetoxy-benzylalkohol (II) vorliegt. Das Diacetylderivat III läßt sich durch Acetylieren des Alkohols I mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten.

Der Diacetyläther V sublimiert im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 170—180° unzersetzt, unter Atmospärendruck bei 220—230° unter geringer Zersetzung. (Es treten geringe Mengen des Aldehyds VII auf.)

Beim Erhitzen des reinen Äthers IV auf höhere Temperaturen beginnt bei 160° 3,5-Dichlor-2-oxy-benzaldehyd (VII) zu sublimieren, größere Mengen dieser Verbindung entstehen aber erst zwischen 180—200°. Aus 2.7 g Äther IV erhielten wir 0.8 g reinen Aldehyd VII. Das Sublimat enthält neben dem Aldehyd unveränderten Äther IV und geringe Mengen 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-diphenylmethan (VIII). Wir trennten durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfatlösung; der im Äther verbliebene Teil wurde nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit Benzin

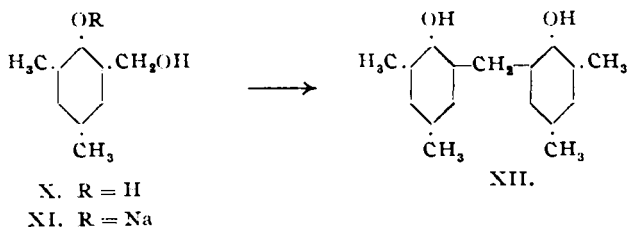
angerieben, wobei die Diphenylmethanverbindung in Lösung ging. Der Rückstand war unveränderter Äther IV.

Die schon von H. Biltz¹¹⁾ und K. Stepf durch Chlorierung des Salicylaldehyds erhaltene Verbindung VII stellten wir auch durch Oxydation des Dichlor-oxybenzylalkohols (I) mit nitrobenzolsulfosaurem Natrium dar.

Der Sublimationsrückstand ist ein braunes, hartes, in heißer verd. wäbr. Natronlauge mit bräunlichgelber Farbe vollständig lösliches Harz. Da Krystallisationsversuche fehlschlagen, unterwarfen wir das aus Natronlauge umgefällte Produkt einer neuerlichen Sublimation. Bei 200—220° ging noch Diphenylmethanverbindung VIII über, bei weiterer Erhöhung der Temperatur entstand zwischen 260° und 300° ein hellgelbes, krystallisiertes Sublimat, das deutlich einen an Chlorphenol erinnernden Geruch aufwies. Dieses letzte Produkt krystallisiert aus verd. Eisessig in farblosen Nadeln, die nun geruchlos sind und bei 203—204° schmelzen. Der Analyse nach kann diese Verbindung ein 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-diphenyläthan (IX) sein. Eine nähere Konstitutionsermittlung war nicht möglich, da wir diese Verbindung nur in sehr geringer Menge erhielten.

Unsere Versuche zeigen, daß auch bei der Härtung des 3.5-Dichlor-2-oxybenzylalkohols (I) die Ätherbildung die bevorzugte Primär-Reaktion ist. Auffallend ist die Bildung verhältnismäßig reichlicher Mengen an Aldehyd VII bei der Weiterhärtung des zunächst entstehenden Äthers IV. Neben dem Aldehyd treten geringe Mengen der Diphenylmethanverbindung VIII und wahrscheinlich auch eine Diphenyläthanverbindung IX auf. Im Gegensatz zu den Versuchen mit dem *m*-Xylenolalkohol (X) konnte ein polymeres Chinonmethid nicht gefaßt werden.

Aus dem 3.5-Dichlor-2-oxybenzylalkohol (I) entsteht beim Kochen mit verd. wäbr. Lauge die Diphenylmethanverbindung VIII nicht. Beim *m*-Xylenolalkohol X hingegen ist die Tendenz zur Bildung des Diphenylmethanderivates XII sehr groß⁴⁾. Nicht nur der Alkohol wird durch Kochen mit verd. wäbr. Natronlauge in das Diphenylmethanderivat XII verwandelt, sondern auch sein Äther. Wie wir nun feststellen konnten, geht das Natriumphenolat des *m*-Xylenolalkohols (XI) nicht nur beim Erhitzen, sondern schon beim Aufbewahren nach etwa 4 Wochen unter Wasser- und Formaldehyd-Abspaltung fast quantitativ in das Diphenylmethanderivat XII über. Längeres Aufbewahren bewirkt Verharzung.



Aus diesen Befunden schließen wir, daß der Härtungsprozeß von Phenolalkoholen durch die Gegenwart von Alkalien beeinflusst werden kann. Die Beckacite-Kunstharzfabrik, Hamburg-Wien, machte uns darauf aufmerksam, daß bei der Härtung technischer Resole in trocknenden Ölen nur dann klare Endprodukte erhalten werden.

¹¹⁾ B. 37, 4027 [1904].

wenn die zur Verwendung gelangenden Resole peinlichst von Alkalien befreit sind. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Alkalien bilden sich trübe Endprodukte. Auf Anregung der Beckacite-Kunstharzfabrik führten wir Versuche zur Aufklärung dieser Erscheinung aus. Zunächst verwendeten wir ein aus reinem *p*-tert.-Butyl-phenol gewonnenes Resol. Es zeigte sich, daß tatsächlich nur ein von Alkalien befreites Resol ein klares Produkt beim Erhitzen mit Leinöl liefert. Ein ungenügend gereinigtes Resol, das noch geringe Mengen Alkalien enthält, ergab eine trübe, wachsartige Masse. Sie enthält reichliche Mengen krystallisierter Abscheidungen. Daß es sich nicht um Verbindungen handelt, die durch eine Reaktion des Resols mit ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäureestern entstehen, beweist die Tatsache, daß auch inerte Lösungsmittel, wie Paraffinöl, die gleiche Erscheinung ergeben. Wir isolierten die im trüben Endprodukt enthaltenen Krystalle durch Verdünnen und mehrmaliges Dekantieren mit Essigsäure-äthylester. Aus 50 g Resol erhielten wir 20 g des krystallisierten Produktes. Es ist alkalifrei und kann durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol gereinigt werden. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen wird die Substanz unter Sintern bei 310° dunkel, bei weiterem Erhitzen verkohlt sie bei etwa 340° ohne zu schmelzen. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz geringer Mengen konz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad entsteht eine Acetylverbindung, die aus einem Chloroform-Alkoholgemisch in farblosen Nadelchen krystallisiert. Die Acetylverbindung sintert bei 300° und schmilzt bei 314°.

Die erhaltenen Produkte sind offenbar ziemlich hochmolekular, denn vorläufige, mit dem Acetylderivat ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ergaben einen Durchschnittswert von 1725. Es dürfte sich um Verbindungen (oder ein Gemisch von Verbindungen) handeln, die aus etwa 8 Butylphenolkernen aufgebaut sind. Ätherartige Struktur scheint nicht vorzuliegen, denn Versuche, eine Spaltung mit Bromwasserstoff zu erreichen, verliefen negativ. Ein ähnliches Verhalten, wie das des Resols aus dem *p*-tert.-Butyl-phenol, zeigen auch andere Resole und Phenolalkohole. Auch mit Natriumphenolaten von Phenolalkoholen konnten wir durch Erhitzen mit Leinöl oder Paraffinöl krystallisierte Reaktionsprodukte erhalten. Über diese Versuche werden wir in einer späteren Mitteilung eingehender berichten.

Beschreibung der Versuche.

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

3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol (I).

Eine Mischung von 27 g 2.4-Dichlor-phenol, 7 g Natronlauge in 60 ccm Wasser und 26 g 39-proz. Formaldehyd-Lösung wurde 15 Stdn. auf 50° erwärmt. Das nach Neutralisation des Reaktionsgemisches mit verd. Essigsäure angefallene Öl wurde wiederholt mit Wasser gewaschen. Es erstarrte nach längerem Stehenlassen zu einer rötlichen Krystallmasse. Aus Benzol-Ligroin (1:1) erhielten wir farblose Nadeln vom Schmp. 83° (Schmp. 70° nach der Patentschrift der I. G. Farbenindustrie¹²⁾; 83° nach Brown Dunning¹³⁾ u. Mitarbb.).

Monoacetat des 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohols (II).

Eine Lösung von 1 g 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol (I) in 20 ccm Eisessig wurde nach Zugabe von 2 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Beim Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser fielen sofort farblose, lanzettförmige Plättchen aus. Ausbeute quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin, verd. Essigsäure oder am besten aus verd. Alkohol wurde das Monoacetat gereinigt. Schmp. 113–114°.

¹²⁾ C. 1931 I, 2115.

¹³⁾ C. 1937 I, 335.

Die neue Verbindung gibt mit Eisenchlorid in wäbr.-alkohol. Lösung keine Farb-reaktion. In verd. Alkalien ist sie in der Kälte nicht löslich, wird aber durch gelindes Erwärmen leicht zum Dichlormonoalkohol I verseift. Im Vakuum der Wasserstrahl-pumpe sublimiert das Monoacetat nur teilweise unzersetzt zwischen 100° und 120°.

4.448 mg Sbst.: 7.50 mg CO₂, 1.47 mg H₂O.

C₉H₈O₃Cl₂. Ber. C 45.96, H 3.43. Gef. C 45.99, H 3.69.

Diacetat des 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohols (III).

0.2 g 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol (I) wurden mit Essig-säure-anhydrid unter Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. ge-kocht. Nach der Neutralisation mit Bicarbonat schied sich ein zähes Öl ab, das nach einigen Tagen zu einer schmierigen, krystallinen Masse erstarrte. Das Rohprodukt wurde mit wenig Alkohol angerieben, wobei die öligen Anteile in Lösung gingen. Durch Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol erhielten wir farblose Nadeln vom Schmp. 130°.

Das Diacetat ist in wäbr. Alkalien in der Kälte unlöslich und wird beim Erwärmen zum Dichlormonoalkohol I verseift.

4.815 mg Sbst.: 8.45 mg CO₂, 1.39 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₄Cl₂. Ber. C 47.65, H 3.64. Gef. C 47.86, H 3.24.

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-dibenzyläther (IV).

1 g 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohol (I) wurde in einem Kölbchen im Ölbad im Laufe 1 Stde. auf 140° erhitzt. An den kalten Stellen des Reak-tionsgefäßes schieden sich Krystalle ab, die unverändertes Ausgangsmaterial waren. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse und wurde zur Entfernung leicht löslicher Anteile mit Petroläther ausgekocht und abgesaugt. Rohaus-beute 0.7 g. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin, verd. Alkohol oder verd. Essigsäure schmolzen die farblosen Nadeln bei 110—111°.

Die neue Verbindung löst sich farblos in wäbr. Natronlauge, ihre Lösung in verd. Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine blaurote Farbreaktion.

4.426, 4.370 mg Sbst.: 7.43, 7.29 mg CO₂, 1.22, 1.15 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₃Cl₄. Ber. C 45.68, H 2.73. Gef. C 45.78, 45.50, H 3.08, 2.94.

Dibenzoat des 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-dibenzyläthers (VI).

0.1 g des Dibenzyläthers (IV) wurde in wäbr. Natronlauge gelöst und in längeren Abständen unter Schütteln tropfenweise Benzoylchlorid zugegeben. Das gut mit heißem Wasser gewaschene Rohprodukt wurde abwechselnd aus verd. Alkohol und verd. Essigsäure umkrystallisiert. Die schwach gelblichen Nadelchen schmolzen bei 148—151°.

3.661, 4.385 mg Sbst.: 7.84, 9.41 mg CO₂, 1.14, 1.30 mg H₂O. — 5.543 mg Sbst.: 5.44 mg AgCl.

C₂₈H₁₈O₅Cl₄. Ber. C 58.35, H 3.5, Cl 24.61. Gef. C 58.40, 58.53, H 3.48, 3.31, Cl 24.28.

Diacetat des 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-dibenzyläthers (V).

0.5 g Dibenzyläther (IV) wurden in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid-Pyridin (1:8) gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wurde aus verd. Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 131—133°. Das Diacetat sublimiert im Vak. der Wasserstrahlpumpe im Kohlendioxidstrom zwischen 170—180° unverändert.

3.923 mg Sbst.: 6.91 mg CO₂, 1.20 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₅Cl₄. Ber. C 47.81, H 3.12. Gef. C 48.04, H 3.42.

Diacetat V des 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-dibenzyläthers aus dem Monoacetat des 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohols (II).

1 g Monoacetat II wurde im Vak. der Wasserstrahlpumpe im Kohlendioxydstrom auf 130—140° erhitzt. Ungefähr 50% an unverändertem Monoacetat II sublimierten heraus. Das im Schiffchen verbliebene, braungefärbte Harz löste sich teilweise in heißem Alkohol. Nach vorsichtiger Zugabe von Wasser fielen aus dieser Lösung farblose Nadeln aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gereinigt wurden. Der Schmp. lag bei 131—133°, der Mischschmp. mit dem oben beschriebenen Diacetat gab keine Depression.

4.677 mg Sbst.: 8.28 mg CO₂, 1.40 mg H₂O. — 4.953 mg Sbst.: 6.28 mg AgCl.

C₁₈H₁₁O₂Cl₄. Ber. C 47.81, H 3.12, Cl 31.37. Gef. C 48.28, H 3.34, Cl 31.37.

Thermische Spaltung des 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-dibenzyläthers (IV).

2.7 g Äther IV wurden im Heizblock allmählich auf 200° erhitzt. Bei 160° schlugen sich an den kalten Stellen des Rohres die ersten Krystalle nieder. Zwischen 180—200° setzte lebhafte Sublimation ein. Das Sublimat wurde mit Äther herausgelöst, die Lösung mit verd. Natriumbisulfitlösung geschüttelt, die beiden Schichten und der Sublimationsrückstand getrennt und einzeln aufgearbeitet.

Die Bisulfitlösung wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die übergehenden gelblichen Nadeln wurden aus verd. Alkohol oder heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 95° (Biltz¹¹) und Stepf: 95°).

Der Aldehyd VII löst sich in wäßr. Natronlauge gelb, die wäßr. Lösung färbt sich nach Zugabe von Eisenchloridlösung violettrot.

3.724 mg Sbst.: 6.03 mg CO₂, 0.85 mg H₂O. — 5.844 mg Sbst.: 8.71 mg AgCl.

C₇H₅O₂Cl₂. Ber. C 44.16, H 2.11, Cl 37.13. Gef. C 44.16, H 2.55, Cl 36.87.

Der durch Oxydation des 3.5-Dichlor-2-oxy-benzylalkohols (I) mit *m*-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium in alkalischer Lösung erhaltene Aldehyd war in seinen Eigenschaften und im Schmelzpunkt (95°) mit dem oben beschriebenen Produkt identisch, der Mischschmelzpunkt gab keine Depression.

Nach dem Verdunsten der äther. Lösung verblieb eine schmierige Masse, die beim Anreiben mit Benzin erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert; sie waren unveränderter 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-dibenzyläther (IV). Ausb. 0.7 g.

Aus der Benzinlösung konnte eine geringe Menge einer aus verd. Alkohol krystallisierenden Verbindung gewonnen werden, die sich als 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-diphenylmethan (VIII) erwies. Schmp. 168°. Der Mischschmelzpunkt mit einer durch saure Kondensation des 2.4-Dichlor-phenols mit Formaldehydlösung erhaltenen Verbindung lag bei der gleichen Temperatur.

Aufarbeitung des Sublimationsrückstandes.

Ziemlich rein und in größeren Mengen fiel das Diphenylmethanderivat VIII an, als wir den Sublimationsrückstand weiter auf 200—220° erhitzten.

3.236 mg Sbst.: 5.51 mg CO₂, 0.81 mg H₂O.

C₁₃H₈O₂Cl₄. Ber. C 46.17, H 2.39. Gef. C 46.43, H 2.80.

Der nun verbliebene Sublimationsrückstand, der ein dunkelbraunes Harz darstellte, war in wäßr. Lauge vollständig löslich, er wurde aus verd. Lauge umgefällt. Ausb. 0.6 g. Dieses Produkt wurde einer neuerlichen Vakuumsublimation unterworfen. Zwischen 260—300° setzten sich gelbliche Krystalle an den kalten Stellen des Rohres fest, die deutlich einen Geruch nach Chlorphenolen aufwiesen. Das Sublimat wurde mit Äther herausgelöst, der Äther verdunstet und der krystalline Rückstand mit Petroläther angerieben. Die nun farb- und geruchlosen Krystalle lösen sich kaum in kalter, leicht in heißer Lauge; ihre alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Aus verd. Essigsäure erhält man zu Drusen verwachsene Nadeln. Schmp. 203—204°. Der Analyse nach ist diese Verbindung ein 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-diphenyläthan (IX).

3.143 mg Sbst.: 5.45 mg CO₂, 0.73 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₂Cl₄. Ber. C 47.76, H 2.86. Gef. C 47.29, H 2.59.

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (XII).

Das Natriumphenolat des Dimethylphenolalkohols XI wurde 4 Wochen bei diffusem Licht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach einigen Tagen färbte sich das Phenolat braungelb; es trat deutlich der Geruch nach Formaldehyd auf, und das Produkt wurde infolge der Wasserabspaltung klebrig. Man löste in Wasser; nach Ansäuern mit verd. Salzsäure schieden sich Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 148° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit einer früher¹⁴⁾ dargestellten Verbindung ergab keine Erniedrigung.

4.000 mg Sbst.: 11.72 mg CO₂, 2.89 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.64, H 7.87. Gef. C 79.94, H 8.08.

240. Herbert Arnold: Synthetische Phosphatidsäuren, III. Mittel.*): Darstellung des Caprinsäure- und des Laurinsäureesters der β -Glycerinphosphorsäure.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 26. September 1941.)

Die mit dem früher beschriebenen*) Dinatriumsalz der α -Hydrocarpoyl- β -glycerinphosphorsäure an tuberkulösen Meerschweinchen¹⁾ und an mit Rattenlepra infizierten weißen Mäusen²⁾ vorgenommenen Heilungsversuche führten bei beiden Erkrankungen zu günstigen Ergebnissen³⁾. Das Wachstum von Tuberkelkulturen⁴⁾ konnte mit dieser Verbindung noch in

¹⁴⁾ A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 541 [1941].

*) II. Mittel: B. **71**, 1505 [1938].

¹⁾ R. Prigge, Klin. Wschr. **1941** I, 633, 657.

²⁾ R. Kudicke, Med. Welt **14**, 30 [1940].

³⁾ Die Beeinflussung der Rattenlepra durch dieses Präparat konnte in Versuchen mit weißen Ratten von anderer Seite nicht bestätigt werden.

⁴⁾ R. Prigge, Klin. Wschr. **1940** II, 1273.