

Zur Konstitution der Phenol-Formaldehyd-Harze.

Von Dr. FRITZ POLLAK und Dr. FRANZ RIESENFELD,
Laboratorium der Kunstharzfabrik Dr. Fritz Pollak, Wien.

(Eingeg. 16. September 1930.)

In Anbetracht der großen, technischen Bedeutung der harzartigen Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd haben wir uns veranlaßt gesehen, uns mit der Bestimmung ihrer Konstitution zu befassen. Als einfachste Kondensation dieser Art bot sich uns die saure Kondensation zu nicht härtbaren Kondensationsprodukten, wie sie zumeist unter dem Namen „Novolak“ bekannt sind. Hierbei war es von Wichtigkeit, zunächst das wahre Molekularverhältnis der zwei Grundmaterialien für die Kondensation, des Phenols und des Formaldehyds, zueinander festzustellen. So einfach diese Aufgabe anfangs erschien, so ergaben sich bei Durchführung bald zahlreiche Schwierigkeiten, die auf die eigenartige Beschaffenheit des Materials zurückzuführen sind.

Zumeist wird die Kondensation zwischen Phenolen und wässrigen Formaldehydlösungen vorgenommen. Hierbei findet infolge der Verdünnung der Lösung eine unvollständige Reaktion statt. Weiter tritt späterhin beim Abtreiben des Lösungsmittels eine Art Wasserdampfdestillation ein, die bei dem nicht sehr beständigen Material zu unerwünschten Hydrolysen führt und Abspaltungen erleichtert. Aus diesen Gründen bedienen wir uns einer Reaktion, welche diese Übelstände in nur sehr viel geringerem Maße zeigt. Als solche bot sich die Kondensation zwischen schmelzpunktreinem Phenol und β -Polyoxymethylen dar, die der eine von uns im Jahre 1911 beschrieben hat¹⁾. In diesem Falle verläuft die Reaktion unter Bildung eines nicht härtbaren Harzes, der Zusatz eines sauren Kondensationsmittels ist hierbei überflüssig.

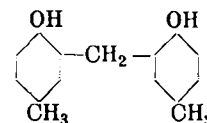
In späteren Arbeiten Staudingers²⁾ wurde festgestellt, daß β -Polyoxymethylen der Mono- oder Dischwefelsäureester eines Polyoxymethylenhydrates von der Formel $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2\text{O})_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (bzw. $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$) ist, wodurch sich offenbar seine Reaktionsfähigkeit ohne ausdrücklichen Zusatz eines sauren Kondensationsmittels erklärt. Das Produkt reagiert entweder als ganzes Molekül von besonderer Reaktionsfähigkeit oder nach partieller oder gänzlicher Spaltung unter dem Einfluß der freigewordenen Säure sehr lebhaft mit Phenol unter Wärmeentwicklung. Durch die Verwendung dieses Produktes weist die Mischung der beiden Bestandteile, wie erwähnt, eine erheblich höhere Konzentration auf, und diese führt im Sinne des Massenwirkungsgesetzes einen vollständigeren Reaktionsverlauf herbei. Das entstehende Reaktionsprodukt ist ein klares, nahezu farbloses Harz. Das während der Kondensation gebildete Wasser destilliert schon infolge des exothermen Reaktionsverlaufes fast völlig ab und gibt daher wenig Anlaß zu Spaltungen des gebildeten Produktes.

Die von uns erhaltenen Kondensationsprodukte sind in ihren wesentlichen Eigenschaften sehr ähnlich den aus wässriger Formaldehydlösung hergestellten Produkten, unterscheiden sich aber von den letzteren da-

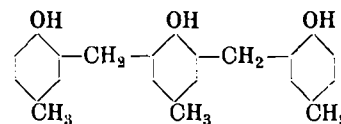
durch, daß sie einen höheren Erweichungspunkt (65 bis 70°) besitzen und in trockener Luft nicht nach Phenol riechen. Dies weist darauf hin, daß hier das Maximalquantum Formaldehyd in Reaktion getreten ist, während die technischen Produkte mit überschüssigem Phenol hergestellt werden.

In der Literatur wird für die Herstellung dieser Harze bei Gegenwart saurer Kontaktmittel im allgemeinen das Reaktionsverhältnis von 2 Mol Phenol zu 1 Mol Formaldehyd angegeben³⁾. Nach diesem oder einem sehr ähnlichen Verhältnis der Komponenten, in welchem aber jedenfalls das Phenol in einem mehr oder weniger großen Überschuß vorhanden ist, dürfte auch in den meisten Fällen der Praxis gearbeitet werden. Kleinere Schwankungen im Reaktionsverhältnis 2 : 1 verändern die Eigenschaften der entstehenden Produkte nicht allzu sehr, sofern nur das Phenol in einem gewissen Überschuß anwesend ist, da es in nahezu unbeschränktem Maße von den entstehenden Kondensationsprodukten gelöst wird. Das Ansteigen der Formaldehydmenge auf etwa 1 : 1 führt aber bereits zur Bildung härtender Harze (Resole \rightarrow Resite). Infolgedessen liegt das Grenzverhältnis für die Herstellung nicht härtbarer Harze augenscheinlich zwischen diesen beiden Werten.

Raschig⁴⁾ hat zwei kristallinische Kondensationsprodukte aus p-Kresol und Formaldehyd mit dem Schmelzpunkt 126° und 215° erhalten, welchen er die Formel

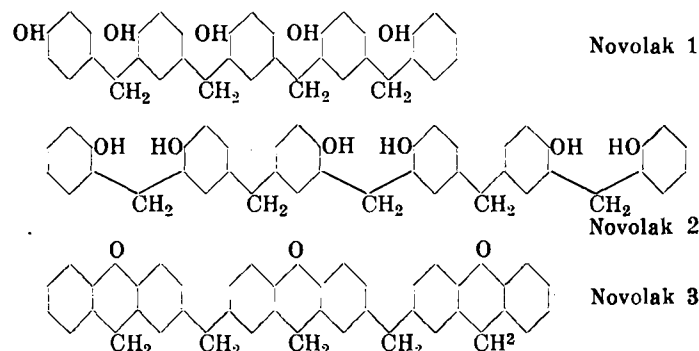


und



zuschrieb.

Vor kurzem hat E. Blumfeldt⁵⁾ folgende Konstitutionsformeln für den Novolak aufgestellt:



Wie ersichtlich, nimmt Blumfeldt an, daß die Novolake Polymerisationsprodukte von para- bzw. ortho-

¹⁾ Siehe Scheiber-Sändig, „Die künstlichen Harze“, Stuttgart 1929, S. 211, 213, 232.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 1912, 1939 ff.; siehe auch M. Koebner, Chem.-Ztg. 1930, 619.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1929, 493, 548 und 643.

¹⁾ D. R. P. 310 894.

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. 126, Band 5/6, Heft 1927, S. 431; siehe auch Johnner, Dissertation E. T. H., Zürich 1927.

substituierten Oxydiphenyl-Methanen sind, wobei es sich um die Mischung von mehr oder weniger anhydrierten, kettenartig verbundenen Komplexen dieser Art handelt.

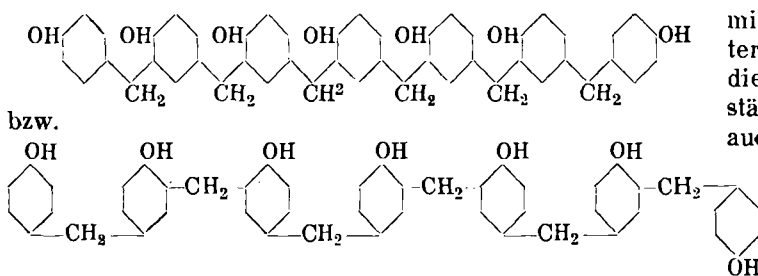
Hier finden wir ein Mengenverhältnis von 4 Mol Formaldehyd zu 5 Mol Phenol bzw. von 5 Mol Formaldehyd zu 6 Mol Phenol, also eine relativ verringerte Phenolmenge gegenüber den älteren Anschauungen, ohne daß bisher versucht wurde, diese Formeln auf experimentellem Wege zu beweisen.

Unsere Arbeiten haben allerdings ergeben, daß auch die Annahmen Blumfeldts mit den Tatsachen nicht genau übereinstimmen, daß insbesondere die wasserärmste Formel Blumfeldts (Novolak 3) mit den Versuchsergebnissen in Widerspruch steht. Während der Zusammenstellung unserer Arbeitsergebnisse finden wir schließlich eine Arbeit von Morgan, Megson und Drummond⁹⁾, in welcher auf die Autoren Albert, Amann und Fonrobert verwiesen ist, die für diese Produkte die Konstitutionsformel $\text{HO} \cdot \text{R} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{OH})_x \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R} \cdot \text{OH}$ aufgestellt haben. Diese Formel kommt, wie sich aus dem Folgenden ergibt, der von uns gefundenen Konstitutionsformel dieser Produkte bereits sehr nahe.

Unsere Versuche haben erwiesen, daß das Molekularverhältnis der an der Kondensationsreaktion teilnehmenden Stoffe bei 1 Mol Phenol : 0,8572 Mol Formaldehyd, d. i. 7 Phenol : 6 Form., liegt. Schon eine ganz geringfügige Steigerung auf etwa 1 : 0,8615 bzw. 1 : 0,8686, d. i. 7 Phenol : 6,04 bzw. 6,075 Formaldehyd, führt zu beginnender Ausbildung von Gelnestern in der Reaktionsmasse, d. h. zur Entstehung härterer Harze. Es ist zu vermuten, daß die Praxis, um dies auszuschließen, für die Herstellung der Novolake einen Überschuß an Phenol verwendet.

Wir haben die Kondensation unter Bedingungen ausgeführt, welche die genaue Messung des abgespaltenen Wassers gestatten. Hierbei haben wir gefunden, daß bei der Reaktion auf 7 Mol Phenol und 6 Mol Formaldehyd 6 Mol Wasser abgespalten werden. Die erhaltenen Resultate sprechen also dafür, daß aller Sauerstoff des Formaldehyds in Form von Wasser abgegeben wird.

Es wurde zunächst die Frage erwogen, ob die erhaltenen Resultate mehr für eine ringförmige oder für eine kettenartige Struktur des entstehenden Harzkörpers sprechen. Eine ringförmige Konstitution ließe sich davon ableiten, daß Formaldehyd die Neigung hat, kettenartige Polymere zu geben. Es wurde daher zuerst angenommen, daß hier ein Abkömmling des Hexahydrobenzols vorliege. Indessen haben doch gewisse Eigenschaften des Produktes, sowie die analytischen Bestimmungen, und insbesondere die offenbare Ungleichwertigkeit der in der Verbindung enthaltenen Oxyphenylreste schließlich die Unwahrscheinlichkeit dieser ersten Auffassung nahegelegt. Wir schreiben dem Kondensationsprodukt folgende Konstitutionsformel zu, mit welcher sich die erhaltenen Analysenresultate in Übereinstimmung bringen lassen:



Erwähnt sei, daß die Stellung der Substituenten zueinander von uns bisher nicht festgestellt wurde.

⁹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1930, 247 ff. und 251 ff.

Wie man sieht, besteht das Produkt nach dieser Auffassung aus einer Kette von sieben para- und ortho-substituierten Phenylresten, welche durch sechs Methylengruppen zusammengehalten sind. Die endständigen zwei Oxyphenylreste sind von den mittleren Phenylresten dadurch unterschieden, daß sie nur disubstituiert sind. Tatsächlich scheinen sie auch in dem Gesamtmolekül eine ganz abweichende Stellung von den anderen Gruppen einzunehmen. Es ist bekannt, daß derartige Harze schon bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht Phenol abspalten und daher an der Luft stets etwas nach Phenol riechen und sich nach einiger Zeit rosa färben, was in Übereinstimmung mit der Verfärbung freien Phenols ist. Diese Eigenschaft zeigt auch unser Produkt, und das spricht sehr deutlich dafür, daß in dem Molekül solche Gruppen anwesend sind, die sich leicht in Form von Phenol abspalten, was sich experimentell beweisen läßt. Wir versuchten, durch Lösen der Substanz in wässriger oder alkoholischer Lauge und Rücktitration mit Säure bis zur sauren Reaktion die Anzahl der Hydroxylgruppen titrimetrisch zu bestimmen. Hierbei erhielten wir Resultate, die sich zwischen 1,82 und 2,36 Mol bewegten, und die darauf hinwiesen, daß hier nur zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind, deren stärkerer Säurecharakter die Titration mit Lackmus ermöglicht.

Die durch diese Resultate nahegelegte Annahme einer Sonderstellung der beiden endständigen Hydroxylgruppen wird auch durch die Molekulargewichtsbestimmung wahrscheinlich gemacht. Es ergab sich hierbei ein Durchschnittswert von 522 statt des aus der Formel sich ergebenden Wertes von 730. Die Bestimmungen wurden sowohl nach der ebullioskopischen Methode in Alkohol als auch kryoskopisch in Phenol ausgeführt. Das erhaltene Molekulargewicht steht scheinbar in starkem Widerspruch zu der angenommenen Konstitutionsformel. Es wird jedoch verständlich, wenn man die leichte Abspaltbarkeit der beiden endständigen Phenylreste in Rechnung zieht, da in diesem Falle ein Durchschnittswert zwischen dem restlichen Teilstück mit fünf Phenylresten und dem abgespaltenen Teilstück (Phenol?) zur Bestimmung gelangt. Wurde bei der Siedemethode in Alkohol längere Zeit erhitzt, so stieg der Siedepunkt der Lösung weiter an. Hieraus ergibt sich wohl als sehr wahrscheinlich, daß tatsächlich ein Zerfall des Moleküls eintritt. Wie leicht hier die Abspaltung der Randphenole eintritt, ergab sich bei dem einfachen Versuch, unser Produkt mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu schütteln. Es zeigte sich hierbei, daß sehr erhebliche Mengen des gebundenen Phenols abgespalten wurden und hierauf in der wässrigen Lösung titriert werden konnten; bei einem dieser Versuche gelang es uns, nicht weniger als etwa 1,8 Mol Phenol aus einem Molekül des Harzes abzuspalten.

Wir versuchten hierauf, unser Produkt in absolutem Alkohol zu lösen und aus der Lösung mit Fällungsmitteln wieder auszufällen, um die Zersetzung des Materials näher zu studieren. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Weg nicht gangbar war, da hierbei äußerst beständige, kolloidal getrübbte Lösungen entstehen, die sich auch nach langem Stehen nicht absetzen.

Am auffallendsten ist jedoch die große Reaktionsfähigkeit unseres Produktes bei dem Versuch in Erscheinung getreten, auf Grund der Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff⁷⁾ eine Bestimmung der freien Hydroxylgruppen im Mole-

⁷⁾ Houben, „Die Methoden der organ. Chemie“, III. Bd. S. 32 [1923], und IV. Bd., S. 792 [1924].

kül mit Hilfe des Grignardschen Reagens auszuführen.

Da unser Novolak in Äthern sich als nicht löslich erwies, so waren wir genötigt, denselben in Pyridin aufzulösen. Unsere Bestimmungen ergaben merkwürdigerweise Ziffern, welche bei Umrechnung auf nicht weniger als 13 Hydroxylgruppen in einem Molekül der Substanz schließen lassen würden. Da dieses Resultat in vollkommenem Widerspruch zu allen unseren übrigen Resultaten stand, so mußte es uns schließlich dazu führen, anzunehmen, daß nicht nur die sieben freien Hydroxylgruppen, sondern auch die sechs Wasserstoffe der Methylengruppen zur Bildung des freien Methans beitrugen. Die Reaktionsfähigkeit stark negativ substituierter Methylengruppen ist in diesem Falle nicht unwahrscheinlich. Eine gewisse Analogie könnte die leichte Austauschbarkeit des Methanwasserstoffatoms gegen Alkalimetalle oder Halogene im Triphenylmethan bieten.

Wir mußten uns bei dieser Arbeit und bei der Deutung der scheinbar weit auseinanderlaufenden, analytischen Resultate immer an die Tatsache erinnern, daß die ursprüngliche Reaktion zwischen 7 Mol Phenol und 6 Mol Formaldehyd unter Austritt von 6 Mol Wasser stattfindet, und daß die übrigen analytischen Resultate damit in Einklang zu bringen waren. Hierin und in der Erkenntnis der großen Labilität der seitlichen Oxyphenylgruppen ist das wesentlich Neue unserer Arbeitsergebnisse zu erblicken. Obwohl gewisse Punkte in der Konstitutionsbestimmung noch ungeklärt geblieben sind, glauben wir dennoch, nicht sehr weit von der richtigen Konstitutionsformel des Produktes entfernt zu sein, da die Begünstigung der Ortho- und Paraposition bei Eintritt von Methylengruppen in einem Oxyphenylrest bekannt ist. Es ist auch bekannt, daß in dem konkreten Falle zunächst, in erster Linie beim Arbeiten in schwach alkalischer Lösung, p- und o-Benzylalkohol entstehen⁹⁾. Die Entstehung von Ortho- und Paraoxybenzylalkohol haben auch alle früheren Autoren angenommen (Raschig, Blumfeldt, Baekeland [loc. cit.]). Erhitzt man ein Gemisch von o- und p-Oxybenzylalkohol auf höhere Temperatur, so entstehen harzige Produkte sehr ähnlicher Art¹⁰⁾.

Über die Gründe für den harzigen Charakter unseres Produktes ziehen wir vor, kein endgültiges Urteil abzugeben. Derselbe kann entweder durch die kettenartige Struktur selbst, obwohl dies bei der Kürze der Ketten einigermaßen überraschend wäre, oder dadurch erklärt werden, daß hier tatsächlich Mischungen isomerer Produkte vorliegen, wie dies schon Raschig (loc. cit.) angenommen hat. Keineswegs glauben wir, daß ein Polymerisationsprodukt vorliegt, wie dies Baekeland und Bender¹⁰⁾ annehmen, da die gefundenen niedrigeren Werte für das Molekulargewicht sonst schwer verständlich wären.

1. Bestimmung des Molekularverhältnisses der Reaktionskomponenten und des abgespaltenen Wassers.

Als Ausgangsmaterialien dienten in diesem wie in allen weiteren Versuchen: a) β -Polyoxymethylen, das nach Auerbach und Barschall¹¹⁾ hergestellt und gereinigt wurde. Die Gehaltsbestimmung des gewichtskonstant getrockneten Produktes ergab nach der Jodmethode (l. c. S. 5 ff.)

⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2409 [1894]; D. R. P. 85 588.

¹⁰⁾ De Laire, D. R. P. 189 262.

¹¹⁾ Kunststoffe 1925, 216; Ind. Engin. Chem. 17, 225 [1925] Chem. Ztrbl. 1925, I, 2729.

¹²⁾ „Studien über Formaldehyd“, Berlin 1905, II. Mitteilung, S. 20.

98,95 bzw. 98,93%; nach der Sulfitmethode (l. c. S. 8) wurden 98,20% ermittelt, dieser Wert jedoch wegen der geringeren Genauigkeit der letzteren Methode nicht in Betracht gezogen. Die Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurde wegen der Flüchtigkeit des Polyoxymethylens im nicht evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure vorgenommen. Der Aschengehalt der analysenreinen Substanz betrug im Mittel 0,02%. b) Es wurde schmelzpunktreines Phenol verwendet.

Versuch I. 25,01 g fein gepulvertes β -Polyoxymethylen (98,94%ig = 24,75 g [100%ig]) und 94 g Phenol werden in einem Weithalsrundkolben im Ölbad erhitzt. Bei Eintritt der exothermen Reaktion ist das Heizbad zu entfernen und zugleich Außenkühlung anzuwenden. Der doppelt durchbohrte Kork des Kolbens trägt ein Thermometer und ein etwa $\frac{1}{2}$ m hohes Steigrohr, das oben U-förmig umgebogen ist und in einen zweiten, gebogenen Kolben mündet, der zum Auffangen der Hauptmenge des übergehenden Destillates dient und mit fließendem Wasser gekühlt wird. Der trotz der Kühlung gasförmig entweichende Destillatanteil wird von zwei anschließenden, gewogenen Chlorcalciumrohren zurückgehalten. Nach einem ungewogenen Chlorcalciumschutzrohr wird schließlich eine Waschflasche mit titrierter, alkalischer Na-Sulfitlösung angeschlossen, deren Analyse nach Beendigung des Versuches das Entweichen von Phenol oder Formaldehyd anzeigen sollte. Es war jedoch weder Phenol noch Formaldehyd nachweisbar. Während der Dauer des Versuches wurde durch die Apparatur ein schwacher, trockener Luft- oder Kohlensäurestrom gesaugt.

Nach Beendigung der exothermen Reaktion, während der das entstandene Wasser im wesentlichen schon abdestilliert ist, wird der Kolbeninhalt zur Entfernung der noch unverbundenen Reste der Ausgangsmaterialien unter Durchleiten eines trockenen Luft- oder Kohlensäurestromes langsam auf 200 bis 220° erhitzt. Nunmehr destillierte hauptsächlich Phenol ab; daher wurde an Stelle des früher benutzten Auffangkolbens eine gewogene, mit titrierter Kalilauge beschickte Péligot-Röhre zur Absorption verwendet. Nach Beendigung des Erhitzens bleibt im Kolben ein ziemlich dickflüssiges, fast farbloses Harz zurück, das klar und völlig löslich in Alkohol ist und keine gelatinisierten Teilchen enthält.

Durch die Analyse der Destillate wurde die Gesamtmenge des unverbrauchten Phenols zu 4,217 g, die Formaldehydmenge zu 0,314 g, die Wassermenge zu 14,282 g (5,875 Mol) bestimmt. Aus diesen Zahlen ergibt sich ein Molekularverhältnis von 1 Phenol : 0,8528 Mol Formaldehyd = 7 Phenol : 5,970 Formaldehyd. Dem genauen Verhältnis von 7 Phenol : 6 Formaldehyd würden die Zahlen 1 : 0,8571 entsprechen.

Versuch II. Die Wiederholung des vorstehenden Versuches ergab die Werte 4,799 Phenol, 0,272 Formaldehyd und 15,3957 g (6,31 Mol) Wasser. Daraus würde sich das in Reaktion getretene Molekularverhältnis mit 1 Mol Phenol : 0,8598 Mol Formaldehyd = 7 Phenol : 6,019 Formaldehyd errechnen.

Die obigen Grenzzahlen wurden durch zahlreiche Unter- und Überschreitungen des Molekularverhältnisses ermittelt. Es muß selbstverständlich sehr vorsichtig gearbeitet werden, da in so unmittelbarer Nähe des „Umschlagpunktes“ auch schon kleine Unachtsamkeiten zu Fehlresultaten führen müssen.

Eine geringe Steigerung des Formaldehyds über das Verhältnis 1 : 0,8572 führt zur Entstehung von Harzen, die nicht mehr völlig löslich in Alkohol sind. Unter den gleichen Versuchsbedingungen entsteht z. B. bei Verwendung von 25 g Formaldehyd (an Stelle von 24,75 g) ein Produkt, das trüb ist und deutliche Tendenz zur Ausbildung von Gelnestern im Harz zeigt. Nimmt man an, daß dieser vermehrte Formaldehydmenge des Ansatzes annähernd dieselben Werte an unverbrauchten Anteilen der Ausgangsmaterialien entsprechen, so ergäbe sich das Mol-Verhältnis mit 1 Phenol : 0,8615 Formaldehyd = 7 Phenol : 6,040 Formaldehyd bzw. 1 Phenol : 0,8686 Formaldehyd = 7 Phenol : 6,075 Formaldehyd. Diese geringe Steigerung der Formaldehydmenge führt also bereits zu gelatinisierenden Harzen.

2. Elementaranalyse.

0,1536; 0,1835 des nach Versuch 1 dargestellten Novolakes: 0,4359; 0,5140 g CO₂; 0,0908; 0,0913 g H₂O.

C₄₈H₄₂O₇. Ber.: C 78,9; H 5,75.

Gef.: C 77,42; H 6,62.

C 76,41; H 6,48.

3. Molekulargewichtsbestimmung.

a) Kryoskopisch in Phenol nach Ejkm an¹²⁾:
0,0575 des obigen Novolakes in 16,5856 g Phenol: $\Delta = 0,05^\circ$.
Ber. Mol-Gew. 730. Gef. 527.

b) Nach der Methode von Riesche. In absolutem Äthylalkohol als Lösungsmittel, ebullioskopisch:

$$L = 5172 \text{ m} \quad \text{Mg} = \frac{K}{L} \frac{S}{\Delta} + 5\% \text{ empirischer Zuschlag}$$

$$K = 1150 \quad 15,095 \text{ mg (S); Erhöhung} = 0,011^\circ; \\ 27,164 \text{ mg; Erhöhung} = 0,020.$$

Ber. Mol-Gew. 730. Gef. 523, 517.

Bei längerem Erhitzen (über 15 min) in Alkohol steigt der Siedepunkt weiter um ungefähr $0,001^\circ$.

4. Versuche zur Titration und Verseifung.

a) Löst man das harzartige Produkt in überschüssiger, doppelt normaler Natronlauge auf und titriert mit 2 n-Schwefelsäure zurück, so tritt lackmussaure Reaktion ein, sobald 0,1296 g NaOH für 1 g des Novolaks verbraucht sind. Dies entspricht bei Annahme eines Molekulargewichtes von 730 nach obiger Formel einem Verbrauch von 2,36 Mol NaOH.

b) Behandelt man 1 g des Novolaks während $3\frac{1}{2}$ Stunden mit siedender, überschüssiger, doppelt normaler Natronlauge unter Zusatz von 50 cm³ Alkohol am Rückflußkühler, so errechnen sich in gleicher Weise 1,84 Mol NaOH bis zum Eintritt der sauren Reaktion.

c) Wurde endlich die gleiche Menge des Novolaks 24 Stunden mit überschüssiger, methylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht und zurücktitriert, so trat saure Reaktion ein, als 2,13 Mol KOH verbraucht waren.

Diese Analysen stimmen nicht sehr scharf untereinander überein; dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Rücktitration mit Säure das Harz auszufallen beginnt, wodurch der Umschlagspunkt undeutlich wird.

5. Bestimmung der Hydroxylzahlen nach der Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff¹³⁾.

Einwaage in g	Barometer- stand m/m Hg	Tempe- ratur °C	Volumen in cm ³	Anzahl OH-Gruppen im Molekül
0,1124	750	23	47,00	12,23
0,0458	750	25	19,06	12,43
0,0757	751,5	23,5	33,61	12,99
0,0747	755	21	33,81	13,41

Diese Werte wurden auf das Molekulargewicht 730 berechnet.

6. Abspaltung von Phenol durch Schütteln mit Wasser.

a) 1 g Novolak wurde mit 250 cm³ Wasser 24 h bei Zimmertemperatur auf der Schüttelmaschine behandelt. Nach Filtration ließen sich im Wasser 0,1224 g Phenol bromometrisch nachweisen, entsprechend 0,9505 Mol Phenol für 1 Mol des Novolaks.

b) Dieselbe Behandlung während 48 h ergab eine abgespaltene Phenolmenge von 0,2330 g, entsprechend 1,808 Mol Phenol.

Die Ergebnisse unserer Arbeit sind sonach die folgenden:

1. Die sauren Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd (Novolake) entstehen durch Zusammentreten von 7 Mol Phenol mit 6 Mol Formaldehyd unter Austritt von 6 Mol Wasser.

2. In dem entstandenen Kondensationsprodukt sind die beiden endständigen Oxyphenylgruppen von den mittelständigen Oxyphenylgruppen dadurch unterschieden, daß sie schon durch die Einwirkung von Wasser in der Kälte und noch leichter durch neutrale Lösungsmittel bzw. Einwirkung von Alkalien in der Wärme abgespalten werden können.

3. Das Molekül des Novolaks dürfte kettenartig gebaut sein, was sich aus den analytischen Daten, der Ungleichwertigkeit der Oxyphenylreste und der leichten Spaltbarkeit auch der mittelständigen Gruppen durch längeres Kochen mit neutralen Lösungsmitteln ergibt.

4. Der harzige Charakter des Produktes scheint infolgedessen nicht eine Folge der besonderen Molekulargröße zu sein, sondern ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer Anzahl isomerer Produkte zurückzuführen.

[A. 130.]

¹²⁾ Houben, „Die Methoden der organ. Chemie“ I. Bd., S. 840 [1921].

¹³⁾ Houben, „Die Methoden der organ. Chemie“, III. Bd., S. 32 [1923]; II. Bd., S. 792 [1924].

Über die Einwirkung von Brom auf Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren.

Von Prof. Dr. GUSTAV HELLER, Leipzig.

Nach Versuchen von Herbert Arnold und Johannes Schmidt. Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

(Eingeg. 14. September 1930.)

Wie früher mitgeteilt wurde¹⁾, bilden sich bei der Einwirkung von Brom auf α -Naphtholsulfosäuren meist zunächst 2,4-Dibromderivate, die bei weiterer Einwirkung in 1,4-Naphthochinon- bzw. -chinhydronsulfosäuren übergehen und schließlich 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinone und deren Sulfosäuren ergeben.

Bei den β -Naphtholsulfosäuren wurde dagegen wohl Substitution durch ein oder zwei Bromatome beobachtet, wobei auch eine Sulfogruppe von mehreren durch Halogen ersetzt wurde, dagegen konnte eine Chinonbildung in keinem Falle nachgewiesen werden.

Es erschien von Interesse, zu erfahren, wie Brom auf Naphthylaminsulfosäuren einwirken würde. In Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen zeigte sich, daß das Halogen auch hier wohl als Substituent in den Kern tritt, dabei zuweilen auch eine Sulfogruppe verdrängt, daß aber eine oxydierende Wirkung auf die Aminogruppe niemals nachgewiesen werden konnte.

Größere Mannigfaltigkeit der Reaktionen ergab sich bei den Aminonaphtholsulfosäuren. Die vom α -Naphthol

sich ableitenden wurden bei energischer Bromierung in 1,4-Naphthochinonderivate übergeführt, in einigen Fällen ließen sich als Zwischenprodukte einfache Bromsubstitutionsverbindungen isolieren.

Von den β -Amino- α -naphtholsulfosäuren wurde aus der Säure 2 R (2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure), γ (2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure) und J-Säure (2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure) dasselbe Tetrabrom-2-amino-5,8-naphthochinon erhalten. Damit ist für drei der Halogenatome die Stellung 3, 6, 7 bewiesen, für das vierte ist offenbar 1 anzunehmen. Ein Chinhydron liegt nicht vor, wie diesbezügliche Versuche zeigten. Bei der Reduktion des Chinons wurde eine farblose Substanz erhalten, welche ein Bromatom weniger enthält. Durch Acetylierung ließen sich eine oder zwei Acetylene in die Aminogruppe des Chinons einführen, ferner konnte ein Halogen durch den Anilinrest ausgetauscht werden.

Aus der J-Säure ließ sich als Zwischenprodukt eine Dibromaminonaphtholsulfosäure isolieren, welche das Halogen vielleicht in 1- und 3-Stellung enthält.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 171 [1928].