

Bild 5

45–50 g Gesamteiweiß, darunter ca. 12 g tierisches. Hier war der Rückgang der Leistungsfähigkeit enorm. Im Bild 6 ist er in Minuten Fahrzeit am Fahrradergometer angegeben. Er beträgt in der 14.–16. Versuchswöche ca. 20 % der in dem einleitenden Abschnitt gemessenen Leistungsfähigkeit und bestätigt so durchaus unsere mit der ausführlichen Methodik an wenigen Versuchspersonen gewonnenen Ergebnisse.

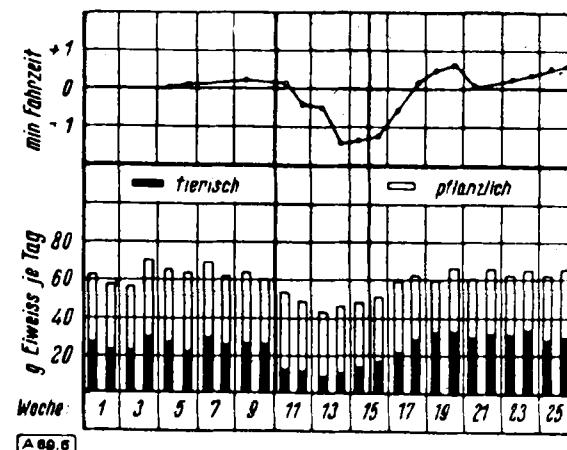


Bild 6

Von dem physiologischen Eiweißminimum, das bei Schwerarbeit nicht verändert ist, muß man ein funktionelles Eiweißminimum unterscheiden, das sich nach dem Grad der körperlichen Betätigung richtet. Für den Schwerarbeiter liegt es nach den bisherigen Erfahrungen bei gemischter Kost oberhalb von 65 g täglicher Eiweißaufnahme, also ungefähr 50 % über dem physiologischen Eiweiß-Minimum.

Eingeg. am 26. Juni 1944. [A 69].

Über die Kondensation aromatischer Verbindungen mit Formaldehyd

Eine neue Gruppe reaktiver Formaldehydharze

Von Dr. habil. R. WEGLER, Wiss. Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer (I. G. Farbenindustrie A. G. in Auflösung), Leverkusen

Im Verlauf des letzten Krieges begannen wir in Leverkusen Arbeiten mit dem Ziel, das in größerer Menge vorhandene bzw. bei der Toluol-Destillation anfallende Xylol für die Chemie der Kunstharze nutzbar zu machen. Diese Arbeiten haben zu neuen Erkenntnissen über die Chemie der Formaldehyd-Kondensationsprodukte geführt, die von allgemeinem Interesse für die Kunstharz-Chemie sind.

Phenole treten mit Formaldehyd besonders leicht in Reaktion, wobei die mildere alkalische Kondensation bei der Zwischenstufe der methylol-haltigen Kondensationsprodukte abgefangen werden kann (Resolstufe). Bei der Reaktion des Formaldehyds in saurem Medium dagegen wurden lange Zeit nur methylen-verknüpfte Kondensationsprodukte angenommen und isoliert; ein üblicher Novolack ist auch fast ausschließlich aus Dioxidophenylmethan-Derivaten und den entsprechenden höheren Kondensationsprodukten aufgebaut¹⁾. Nur bei Phenolen besonders begrenzter Reaktionsfähigkeit lässt sich auch sauer die Carbinol-Stufe leicht fassen, worauf ich später näher eingehen werde. Härtung und Reaktionen der Resole sind heute in ihren wesentlichen chemischen Grundlagen sichergestellt²⁾, wobei die Härtung nicht direkt zu methylen-verknüpften Phenolen führt, sondern, wie Greth sowie Zinke und Mitarbeiter feststellten, über die Oxybenzylätherstufe verläuft und oft auf dieser Stufe stehen bleibt. Auch die Vorgänge, die sich beim Modifizieren der Resole mit Alkoholen oder Carbonsäuren sowie ungesättigten Verbindungen

abspielen, dürfen weitestgehend als aufgeklärt gelten, wenngleich einzelne Reaktionen im Ausmaß ihres Ablaufes bei bestimmten Temperaturen umstritten sind³⁾. Auf Einzelheiten dieser Arbeiten, die fast gleichzeitig von verschiedenen Arbeitskreisen⁴⁾ durchgeführt wurden, wird im folgenden nur soweit eingegangen, als es zum allgemeinen Verständnis erforderlich ist und notwendig erscheint, um Zusammenhänge aufzuzeigen.

Historische Entwicklung

Die Reaktionsfähigkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd unter dem Einfluß starker Säuren wurde bereits von A. v. Baeyer und Mitarbeitern festgestellt⁵⁾. Stets wurde dabei nur die Bildung von Diphenylmethan-Derivaten beobachtet, obwohl Derivate des Benzylalkohols als erste Stufe vermutet wurden. Die Harze fanden infolge der fehlenden Reaktionsfähigkeit im Gegensatz zu den reaktiven Resolen keine nennenswerte technische Anwendung, wenngleich für einzelne Darstellungsweisen wiederholt Schutzrechte beansprucht wurden⁶⁾ und auch eine Anwendung für Lackzwecke gesucht wurde⁶⁾. Die Katalysatoren für die Harz-Kondensation, ferner die Reaktionstemperatur nebst der Formaldehyd-Menge und die angewandten Kohlenwasserstoffe wurden in weitestgehendem Maße bei diesen Verfahren variiert. Folchi⁷⁾ beobachtete auch eine Zersetzung von vorsichtig kondensierten Naphthalin-Formaldehyd-Harzen beim Trocknen in der Hitze, falls die Säure mangelhaft entfernt wurde. Dabei wurde auch Formaldehyd als Zersetzungsprodukt festgestellt. Eine weitere Untersuchung erfolgte aber nicht. Meist bemühte man sich, möglichst hochschmelzende Lackharze zu erhalten, weshalb auch bevorzugt

¹⁾ M. Köbner, diese Ztschr. 46, 251 [1933]; Chemiker-Ztg. 54, 619 [1930]; Seebach, Kunstoffe, 27, 55, 287 [1937]; Walker, ebenda, 32, 352 [1936].

²⁾ H. Stäger, J. Bieri, Helv. chim. Acta 21, 641 [1938]; A. Greth, diese Ztschr. 61, 719 [1938]; A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. 152, 126 [1939]; F. Hanus u. E. Fuchs, ebenda 152, 328 [1939]; F. Hanus, ebenda 158, 246 [1941]; A. Zinke, F. Hanus, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 205 [1941]; A. Zinke u. E. Ziegler, ebenda 74, 541 [1941]; 74, 1729 [1941]; E. Ziegler, ebenda 74, 841 [1941]; E. Mayer-Pitsch u. H. Troger, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 60 [1941]; H. v. Euler, A. Adler u. J. O. Cedwell, Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. A 14 Nr. 14 [1941]; 15 Nr. 7 [1941]; A. v. Euler, diese Ztschr. 54, 458 [1941]. Dort zahlreiche weitere Literaturstellen der früheren Arbeiten von A. v. Euler u. Mitarb.; Hultsch, J. prakt. Chem. 158, 285 [1941]; Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 898 [1941]; J. prakt. Chem. 158, 355 [1941]; 159, 155 [1941]; Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1533 [1941], 74, 1539 [1941]; 75, 106 [1942]; Kunstoffe 32, 69 [1942]; Hultsch u. G. Schiemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 369 [1942]; A. Greth, „Reaktive Phenolharze und Phenolharzbewandlungen“, Kunstoffe 31, 246 [1941]; E. Ziegler u. J. Simmler, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1871 [1941]; A. Zinke, M. Tonio, K. Mercher, ebenda 76, 151 [1942]; E. Schauenstein u. S. Bontempo, ebenda 76, 75 [1943]; A. Zinke u. E. Ziegler, ebenda 77, 265 [1944]; Hultsch, Kunstoffe, 37, 43 [1947].

³⁾ C. Dold, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 3, 287, 325 [1933]; Chem. Zbl. 1938 II 2959; 1939 II 3639; K. Buser, Farben-Ztg. 45, 148 [1940].

⁴⁾ A. v. Baeyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 1098 [1872]; 6, 223 [1873]; 7, 1190 [1874] usw., vgl. J. Scheiber: Chemie und Technologie der künstlichen Harze (1943), S. 601.

⁵⁾ R. Bohn, BASF, DRP. 207743 [1907]; A. P. 898307 [1908]; Dr. Kocher, DRP. 349741 [1918], F. Bayer u. Co.

⁶⁾ BASF, DRP. 303891 [1917].

⁷⁾ P. Folchi, Chemiker-Ztg. 1922, 714; DRP. 387836 der Fa. Dr. K. Albert [1918]; DRP. 406152 [1919], DRP. 406999 [1919]. Farbwerke vorm. Lucius u. Brüning, Höchst; DRP. 403264 [1919], Farbwerke vorm. Lucius u. Brüning, Höchst; Kränzlein, Voß, Brunner, DRP. 528391, I. G. Höchst; DRP. 319799 [1917], 333060, Tetrallin GmbH.; F. P. 846901 [1938], Standard Oil Development; DRP. 305575 [1917], AGFA, Berlin; DRP. 332334 [1918], AGFA, Berlin; F. P. 420443 Bakelite-Ges.; Morgan u. Morrison, E. P. 319444.

energische Reaktionsbedingungen gewählt wurden und dadurch bedingt oft eine Formaldehyd-Menge angewandt werden mußte, die dem Kohlenwasserstoff nicht äquivalent ist, da anderenfalls die Gefahr der Bildung unlöslicher Kondensate bestand.

Nur so ist es verständlich, daß eine wesentliche Eigenschaft dieser Kondensationsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd nicht erkannt wurde: der Gehalt an Sauerstoff.

Neue Erkenntnisse über den Aufbau der Formaldehydharze

Die Fähigkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe, mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren zu sauerstoff-haltigen Harzen zu kondensieren, ist, wie wir fanden, ganz allgemein¹⁾ und sehr viele aromatische Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme z. B. des besonders reaktionsfähigen Naphthalins und Anthracens, sind nur unter Anwendung ungewöhnlicher Vorsichtsmaßregeln, wie tiefe Temperatur und dadurch mögliche Verwendung von konzentrierter Säure und wenig Formaldehyd zu Diarylmethan-Verbindungen kondensierbar. Naphthalin bildet als sehr leicht kondensationsfähiger Kohlenwasserstoff bevorzugt sauerstoffarme Harze. Erschwerend für die Darstellung sauerstoff-reicher Harze kommt hier – oder bei Anthracen usw. – die Reaktionsfähigkeit des Naphthalins an mehr als zwei Stellen hinzu, wodurch bei Formaldehyd-Überschuß leicht unlösliche Kondensationsprodukte entstehen. Benzol, Alkylbenzole wie Toluol und isomere Xylole und Diäthylbenzole, die verschiedenen Isopropylxylole sowie Cyclohexylxylole, ferner 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, ein- und mehrfach chloriertes Benzol, Alkylnaphthalin usw., ja auch nicht zu reaktionsfähige Phenoläther ergeben nach unseren Versuchen bei der sauren Kondensation mit Formaldehyd Reaktionsprodukte, die im wesentlichen keine Methylen-Brücken enthalten²⁾. Die katalytisch wirksame Säure ist ohne große Bedeutung. So ergeben Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure usw. ähnliche Kondensationsprodukte. Bei Anwendung von viel Salzsäure entstehen natürlich stets Kondensate, die auch Halogen in Form von Chloromethyl-Gruppen enthalten. Da technisch besonders die Schwefelsäure als die am wenigsten korrodierende billige Säure in Frage kommt, wurden damit die meisten Versuche durchgeführt und später eine entsprechende Fabrikation auch nur unter Verwendung von Schwefelsäure aufgenommen.

Die Leichtigkeit, mit der einzelne Aromaten in Reaktion treten, ist sehr verschieden und erfordert eine gewisse Anpassung der Kondensationsbedingungen. Z. B. reagiert m-Xylol wesentlich rascher als o-Xylol und dieses etwas schneller als p-Xylol, weshalb sich bei unvollständig verlaufenden Kondensationen eines Isomeren-Gemisches von Xylol vornehmlich o- und besonders p-Xylol anreichert. Hohe Konzentration der Säure ebenso wie hohe Reaktionstemperatur und sehr lange Reaktionszeit führen zu einer Erniedrigung des Sauerstoff-Gehaltes der Kondensationsprodukte.

Die Entstehung sauerstoff-haltiger Harze macht es verständlich, daß bei gut geleiteter Kondensation stets Harzausbeuten von über 100%, bezogen auf eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoff, entstehen. Es ist ohne Schwierigkeiten möglich, je ein Mol aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Xylol, ein, zwei oder sogar drei und mehr Mol Formaldehyd zur Einwirkung und zur Reaktion zu bringen. Auf diese Weise lassen sich Kondensationsprodukte mit einem Sauerstoff-Gehalt von z. B. über 16% beim Xylol herstellen. Allerdings wird die Ausnutzung des eingesetzten Formaldehyds mit steigender Formaldehyd-Menge immer geringer, da sich wegen der mehr als zweifachen Kondensationsmöglichkeit des Xylols die Anwendung von konzentrierter Säure oder hoher Temperatur zur vollständigen Reaktion meist verbietet.

Die aus Analogiegründen zur Reaktion des Chlorals und Furfurons mit aromatischen Kohlenwasserstoffen naheliegende An-

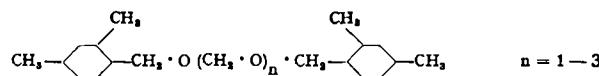
¹⁾ Wegler, DRP.-Anmeldung, J. 73747 [1942], I. G. Leverkusen; Wegler-Löber, DRP.-Anmeldung J. 73490 [1942], I. G. Leverkusen.
²⁾ Wegler, O. Bayer, Cürtén, DRP.-Anmeldung J. 68866 [1941], I. G. Leverkusen; Wegler, O. Bayer, Zusatz-Pat.-Anm. J. 69653 [1941], I. G. Leverkusen; Wegler, Löber, DRP.-Anmeldung J. 72021 [1942], I. G. Leverkusen; Die Benzylierung von Phenol mit Dibenzyläther ist eine technisch angewandte Methode. — So wurden in der I. G. seit 1933 aus Dibenzyläther und Phenol Benzylphenole dargestellt, siehe auch: Henrich, Pat. D. 81666 [1942], Deutsche Hydrierwerke; Wegler, Ital. Pat. 399079 [1942], I. G. Leverkusen.

nahme, daß in den sauerstoff-haltigen Kondensationsprodukten Derivate des Benzylalkohols vorliegen, wurde durch den sehr geringen Hydroxyl-Gehalt der Harze von meist wesentlich unter 1% ausgeschlossen. Auch die Zunahme des Sauerstoff-Gehaltes der Kondensationsprodukte mit der angewandten Menge an Formaldehyd wäre bei der Kondensation z. B. des Tetramethylbenzols unverständlich, da hier höchstens zwei Mol Formaldehyd zu Alkoholen in Reaktion treten könnten. Messungen der Harze im elektrischen Felde¹⁰⁾ schlossen ebenso das Vorliegen größerer Mengen an Hydroxyl-Gruppen aus.

Die fraktionierte Destillation eines niedermolekularen Kondensationsproduktes von m-Xylol mit Formaldehyd ergab auch nur geringe Anteile an 2,4-Dimethylbenzylalkohol, dafür aber eine große Menge seines Äthers sowie kleiner Mengen Methyläther, die aus dem Alkohol mit Methanol (Cannizzaro-Reaktion des Formaldehyds) entstanden sind. Auch kleine Mengen Ameisensäureester von höheren Arylalkoholen lassen sich nachweisen ebenso wie kleine Anteile hochsiedender Alkohole.

Die große Neigung des Benzylalkohols und seiner Derivate zur Bildung von Äthern ist bekannt. Das Vorliegen von freiem Alkohol in saurer Lösung hätte daher befremden müssen.

Schon bei Anwendung von zwei Mol Formaldehyd je Mol Xylol oder unter Verwendung von so wenig Säure, daß nur ein Teil des Xylols in Reaktion tritt und somit selbst bei Einsatz von einem Mol Formaldehyd je Mol Xylol auf das in Reaktion tretende Xylol mehr als ein Mol Formaldehyd gebunden werden, bilden sich neben Benzyläthern auch Acetale des Formaldehyds mit Dimethylbenzylalkohol. So konnten aus dem m-Xylol die verschiedensten Acetale durch fraktionierte Destillation getrennt werden, z. B.:



Man braucht für die Untersuchung derartiger Kondensationsprodukte nicht, wie bei der Aufklärung der Konstitution der Phenolformaldehyd-Harze, den Kunstgriff anzuwenden, nur noch an einer Stelle kondensationsfähige Verbindungen mit Formaldehyd umzusetzen. Im vorliegenden Falle ist es ja leicht möglich, niedermolekulare destillierbare Kondensate zu fassen, selbst wenn viel Formaldehyd zur Reaktion gelangt, wobei z. B. Phenol sofort unlösliche hochmolekulare Produkte ergeben würde.

Die Bildung der Acetale tritt aber nicht nur bei Formaldehyd-Überschuß ein, sondern stets wurden auch unter Anwendung von wenig Formaldehyd Acetale gebildet, wobei zum Ausgleich nur sehr wenig Diphenylmethan-Verbindungen entstehen, dafür aber ein Teil des aromatischen Kohlenwasserstoffs nicht in Reaktion tritt. Wird ein sehr niedrig kondensiertes Harz aus z. B. m-Xylol im Hochvakuum vorsichtig destilliert, so steigt der Sauerstoff-Gehalt mit dem Siedepunkt an und erreicht im nicht destillierbaren Rückstand seinen höchsten Wert.

Die Bildung der Formaldehydacetale erscheint vielleicht befremdlich, da die Harzkondensationen stets mit wäßrigem Formaldehyd in Gegenwart verdünnter Säure etwa bei 80°–140° durchgeführt werden. Das Gleichgewicht zwischen Formaldehydacetale und freiem Benzylalkohol liegt aber sehr weit auf Seiten der Acetale und einmal gebildete Acetale werden im Verband der Harzmolekel selbst durch stundenlanges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sogar ohne Formaldehyd-Zusatz wenig gespalten. Dies muß aber auch auf die geringe Löslichkeit der Acetale in Wasser zurückgeführt werden. Auf eine andere Form der leichten Aufspaltbarkeit komme ich später zurück.

Reaktionsablauf der Kondensation

Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des Formaldehyds mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, unter Entstehung von Benzylalkoholen, Diphenylmethan-Verbindungen sowie Äthern und Formaldehydacetalen der Benzylalkohole, sind natürlich in ganz verschiedener Weise von den Kondensationsbedingungen abhängig und durch z. T. irreversible Reaktionen untereinander verbunden. Daneben treten, soweit es möglich ist, auch cyclische Äther in allerdings geringem Anteil in den Kon-

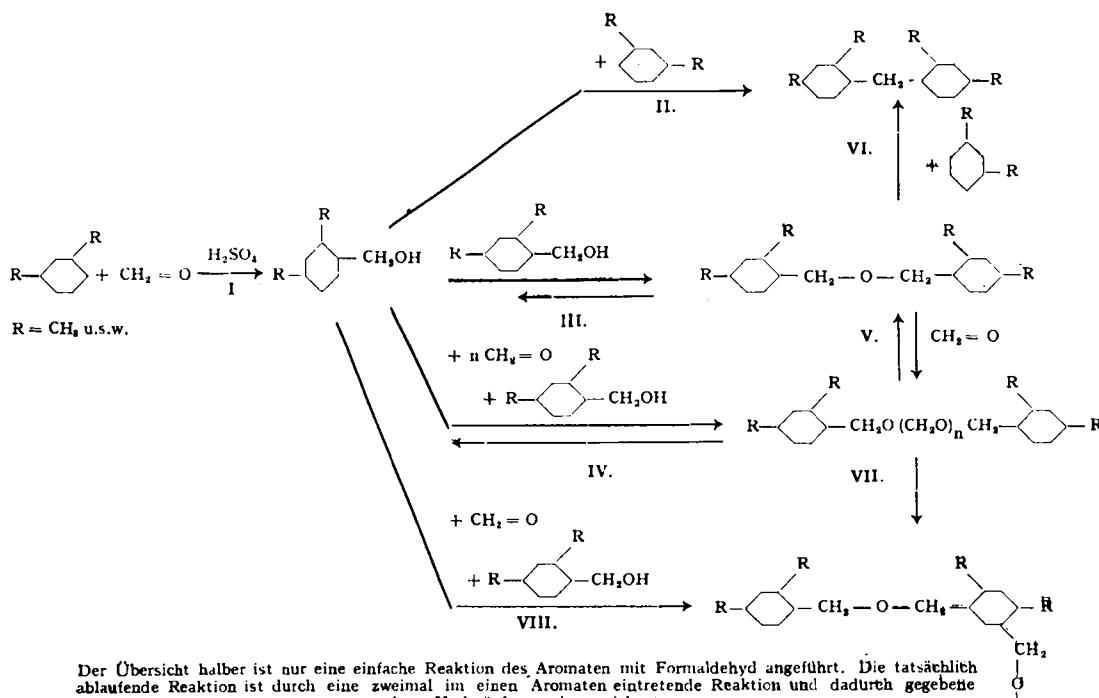
¹⁰⁾ Wegler, Engelhardt, DRP.-Anmeldung J. 72284 [1942], I.G. Leverkusen.

densationsprodukten auf, z. B. wurde aus p-Xylol eine Verbindung der Formel



isoliert.

Im wesentlichen spielen sich jedoch folgende Reaktionen ab:



Der Übersicht halber ist nur eine einfache Reaktion des Aromaten mit Formaldehyd angeführt. Die tatsächlich ablaufende Reaktion ist durch eine zweimal im einen Aromaten eintretende Reaktion und dadurch gegebene weitere Verknüpfung gekennzeichnet.

Als erste Stufe der Reaktion tritt stets die Bildung des entsprechenden Benzylalkohols ein (I). Dieser Alkohol ist unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig und bildet mit Ausgangskohlenwasserstoff, falls dieser im Überschuß vorhanden ist, allmählich bei erhöhter Temperatur ein Diphenylmethan-Derivat (II). Bevorzugt wird diese Reaktion bei leicht kondensationsfähigen Verbindungen, wie besonders Resorcin-dimethyläther oder auch noch Anisol und Naphthalin. Die Reaktion II tritt aber in den meisten Fällen selbst bei einem großen Überschuß an Aromaten nur bei hoher Säurekonzentration und hoher Temperatur ein.

Die Bildung von Äther ist die bei fast allen Aromaten bevorzugte Reaktion, die eine Gleichgewichtsreaktion mit dem Gleichgewicht weitgehend auf der Äther-Seite darstellt (III).

Mit steigender Formaldehyd-Menge verwandelt sich der Benzylalkohol in zunehmendem Maße in sein Formaldehydacetat (IV), das wiederum über den Alkohol, vielleicht aber auch direkt, mit dem Äther im Gleichgewicht steht (V)¹¹). Nur unter Anwendung sehr langer Kondensationszeit und unter sehr energischen Reaktionsbedingungen gelingt es, das Acetal bzw. den Äther teilweise zu spalten, wobei irreversible Diphenylmethan-Bildung (VI) auftritt oder aus dem Acetal ein Äther entsteht, wobei freiwerdender Formaldehyd in beiden Fällen erneut in Reaktion treten kann.

Diese Reaktionen treten selbstverständlich mehrmals am aromatischen Kohlenwasserstoff auf (VIII) und wie die Kondensation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol zeigt, kann der Benzolkern unter Umständen selbst bis zur sechsfachen Substitution besetzt werden. Nur weil beim Xylol eine mehr als zweifache Substitution mit Formaldehyd stufenweise zunehmend energischere Bedingungen erfordert, kann man mit einem großen Formaldehyd-Überschuß kondensieren. Die Einstellung der Gleichgewichtsreaktionen wird erleichtert durch die lösungsvermittelnde Wirkung des Formaldehyds. Zusatz von anderen Lösungsmitteln zugleich für Säure und Aromaten begünstigen die Bildung von Diphenylmethan-Derivaten. So ergibt auch eine Kondensation in wässriger Essigsäure relativ sauerstoffarme Harze; allerdings

¹¹⁾ R. S. Shriner u. A. Berger, J. org. Chemistry 6, 305 [1941].

greift die Essigsäure noch in anderer Weise in die Reaktion ein, indem sie direkt einen Teil des entstehenden Benzylalkohols unter Ester-Bildung bindet.

Meist sind die Kondensationsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd von relativ niedrigem Molekulargewicht, wie schon die leichte Entstehung destillierbarer Produkte zeigt. Es gelingt nur schwierig, direkt mehr als 6 bis 8 Phenyl-Reste aneinander zuketten.

Reaktionen der neuen Harze

Die sauerstoff-haltigen Kondensationsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd zeigen nun eine ganz augenfällige Parallele mit der ersten Stufe, die bei der Härtung von Resol auftritt und die ja ebenfalls aus Benzyläther-Derivaten besteht, wobei allerdings der sehr viel kondensationsfähigeren o- bzw. p-Oxybenzylalkohol zu Grunde liegt. Die Parallelen in der Reaktionsweise sind sehr weitgehend, wie im folgenden gezeigt wird.

Eine Härtbarkeit wie bei den Resolen und auch noch den Oxybenzyläthern war bei den reinen Alkylbenzyläthern infolge ihrer wesentlich geringeren Neigung, im Kern weitere Kondensationen einzugehen, nicht ohne weiteres zu erwarten. Doch gelingt es, die sauerstoff-haltigen Kondensate aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd – im folgenden kurz „Xyloformaldehyd-Harze“ = XF-Harze genannt, – zu unlöslichen Massen auszuhärten, falls man durch energische Kon-

densationsbedingungen für die Möglichkeit einer weiteren Kernverknüpfung sorgt. Hierzu ist es nicht notwendig, in Gegenwart von viel Säure zu harten, sondern es genügt der Zusatz z. B. von etwa 0,1% einer organischen Sulfosäure und wenig Eisessig oder einer anderen Carbonsäure, um bei Temperaturen von über 170° die Bildung von unlöslichen Kondensationsprodukten zu erzwingen. Vorteilhaft ist es, die Reaktion im geschlossenen Gefäß durchzuführen, um dem aus dem Acetal freiwerdenden Formaldehyd nicht die Möglichkeit zu geben, ungenutzt entweichen zu können. Spezielle Katalysatoren wurden aufgefunden, die eine Härtung auch im offenen Gefäß erlauben. Auf diese Weise lassen sich also den Resiten entsprechende unlösliche unschmelzbare Härtungsprodukte herstellen, die aber nicht die Festigkeit der Resite aufweisen, da infolge schlechter Kondensationsfähigkeit dieser Kunstharze die entstehenden Kondensationsprodukte von zu niedrigem Molgewicht sind und nicht genügend mehrdimensional aufgebaut sind, also zahlreiche Fehlstellen aufweisen. Bei dieser Härtung der XF-Harze werden in der Hauptsache die Acetal-Gruppen gespalten, Äther-Gruppen werden nur langsam angegriffen. Die Spaltung vollzieht sich stufenweise und ist in ihrem Ausmaße ebenso vom Katalysator abhängig wie von den zugrunde liegenden aromatischen Kohlenwasserstoffen.

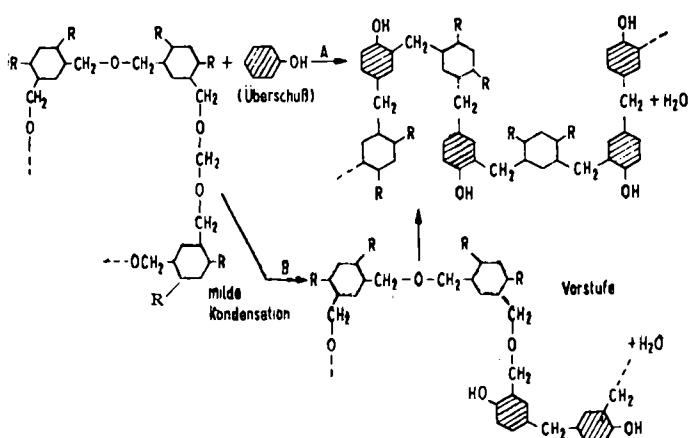
Wird die Selbstkondensation der XF-Harze ohne Druck, d. h. unter der Möglichkeit des Entweichens von Formaldehyd ausgeführt, so ist das Bild mit den üblichen Katalysatoren wie Toluolsulfochlorid usw. ganz anders. Selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 220° unter dem katalytischen Einfluß von 0,1–0,3% Toluolsulfosäure oder Toluolsulfochlorid bilden sich nur Kunstharze mit etwas höherem Molgewicht, ohne jedoch Tendenz zu einer „Vernetzung“ zu zeigen. Die anfangs vorliegenden Acetale und zwar fast nur diese, spalten Formaldehyd ab, der weitestgehend gasförmig entweicht und nur zu etwa 20–40%, je nach der Reaktionsfähigkeit des zugrunde liegenden Aromaten, zur weiteren Molekельvergrößerung unter Kernverknüpfung führt. Setzt man bei dieser Kondensation einen aromatischen Kohlenwasserstoff hinzu, der besonders leicht in Reaktion tritt und zudem auch leicht mehrmals reagieren kann, wie z. B. Anthracen, so wird dieser Kohlenwasserstoff einkondensiert, d. h. er tritt mit

dem Formaldehyd in Reaktion, wobei unter entsprechenden Bedingungen hochschmelzende und auch unlösliche Kunstharze entstehen können. Die Einkondensation z. B. des Anthrazens macht sich schon rein äußerlich bemerkbar durch die Bildung von Wasser anstelle von Formaldehyd.

Durch Wahl geeigneter Ausgangsharze mit z. B. höheren Alkyl-Resten können durch nachträgliches Kondensieren Harze mit den verschiedensten Löslichkeitseigenschaften hergestellt werden. Die Qualität der durch Nachkondensation darstellbaren Harze ist weitestgehend eine Frage geeigneter Reaktionsbedingungen. (Hierüber wird erst zu späterer Zeit eingehend berichtet werden können).

Nachkondensation

Das Vorhandensein von Formaldehyd-Acetal-Gruppierungen in den XF-Harzen, und die Eigenschaft dieser Acetale schon rein thermisch bei Temperaturen von über 250° oder aber bei wesentlich niedrigerer Temperatur unter dem Einfluß von Katalysatoren Formaldehyd abzugeben, legte es nahe, die XF-Harze allgemein zur Kondensation mit anderen leicht gegenüber Formaldehyd reaktionsfähigen Verbindungen heranzuziehen. Hierbei zeigte es sich aber, daß jetzt nicht nur die Acetal-Gruppen in Reaktion treten, sondern auch alle Äther-Gruppen der XF-Harze gespalten werden, und neue Kondensationen eingehen. Am leichtesten verläuft eine derartige „Nachkondensation“ von XF-Harz mit Phenolen⁹⁾ mit freier o- oder p-Stellung. Der Reaktionsablauf ist im einfachsten Falle durch das folgende Formelschema gegeben:



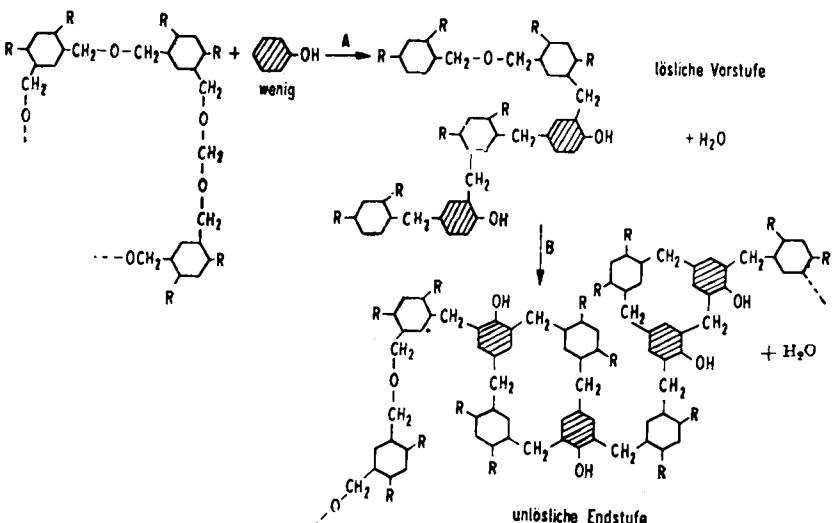
Es bilden sich also bei dieser Reaktion größere Molekellkomplexe von aralkylierten Phenolen, wobei im allgemeinen nur Methylen-Gruppen die Verbindungsglieder zwischen dem aromatischen Kohlenwasserstoff und dem Phenol-Derivat darstellen (A). Lediglich bei sehr vorsichtig geführter und rechtzeitig abgebrochener Nachkondensation lassen sich noch Aryläther von Oxybenzylalkoholen fassen (B).

Die Anwendung von wenig Phenol führt wie zu erwarten zur Bildung unlöslicher Produkte, da jetzt eine Phenol-Molekül dreimal mit Formaldehyd bzw. den Äthern des XF-Harzes in Reaktion treten kann, und so stark vernetzte Gebilde mit ausgesprochenen Resit-Eigenschaften entstehen.

Die Nachkondensation der XF-Harze mit Phenol, m-Kresol oder 3,5-Dimethylphenol usw., also Phenolen, mit drei leicht kondensationsfähigen Stellen, kann in einer Vorstufe abgebrochen werden (A). Hierdurch erhält man Kondensationsprodukte, die je nach Einsatz der verschiedenen XF-Harze in aromatischen Kohlenwasserstoffen oder auch Benzin löslich sind und beim weiteren Erhitzen aushärten, wobei unter Anwendung einer entsprechend geringen Phenol-Menge die Härtungsprodukte praktisch unlöslich werden, was in Form von Einbrennlackharzen zusammen mit geeigneten Bindemitteln technisch ausgenutzt werden kann.

Der Einsatz von Alkylphenolharzen mit den verschiedensten Alkyl-Resten, vornehmlich in p-Stellung, gestattet die Herstellung von noch „reaktiven“ Harzen, (Stufe A), oder von hochschmelzenden, für die Lack-Industrie ohne weitere chemi-

sche Behandlung geeigneten Kunstharzen, die sich gegenüber den meisten Phenolharzen vom Novolacktyp durch gute Alkaliechtheit, verbesserte Lichtechnik und oft durch gute Benzins-



löslichkeit auszeichnen. Der Erweichungspunkt dieser Kunstharze kann bei noch guter Löslichkeit ohne Schwierigkeit auf über 145° heraufgesetzt werden, was die Kunstharze zur Beschleunigung einer physikalischen Trocknung wenig ungesättigter Öle besonders wertvoll macht.

Das vorstehende Formelschema gibt aber nur die wesentlichste Reaktion dieser Nachkondensation der XF-Harze wieder. Wird an Stelle von Phenol ein p-Alkylphenol z. B. p-tert-Butylphenol oder p-Cyclohexylphenol zur Einkondensation gebracht, so bildet sich bei Anwendung von wenig Alkylphenol mehr Wasser als dem obenstehenden Formelschema entspricht. Es müssen also noch weitere Kondensationen an anderer Stelle der Harzmolekül eintreten. Da die Phenolhydroxyl-Gruppen, wie Analysen zeigen, vollständig intakt bleiben, kann dies u. U. durch Kondensation in m-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe der Fall sein, außerdem erleidet das XF-Harz unter sich teilweise Weiterkondensation.

Dieser Reaktionsablauf wird auch wahrscheinlich gemacht durch die Tendenz derartiger Verbindungen beim Erhitzen auf etwa 200° in zunehmendem Maße hochschmelzend, schwerlöslich, ja sogar fast unlöslich zu werden, wobei sich gegen Ende der Kondensation deutliche Vernetzungseigenschaften zeigen, die durch das Auftreten einer gewissen Gummielastizität im Schmelzfluß gekennzeichnet sind.

Ob in Gegenwart des Katalysators neben der Möglichkeit einer dreifachen Kondensation mit einem Aromaten auch noch eine Kondensation mit der Methylen-Gruppe einer Diaryl-methan-Molekül in Betracht gezogen werden muß, bedarf noch eingehender Klärung. Wenn schon eine Methylen-Gruppe in Reaktion tritt, dürfte dies die zwischen zwei Xylo-Molekülen sein, da in o-o'-Dioxydiphenylmethan bzw. seinem p-Isomeren durch Mesomerie des Sauerstoffs mit dem Phenyl die Methylen-Gruppe weniger leicht Wasserstoff als Proton abgeben kann. Anhaltspunkte für eine solche Reaktion der Methylen-Gruppe liegen aber bis jetzt nicht vor. Die Frage gewinnt zunehmende Bedeutung, da in jüngster Zeit wiederholt Reaktionen der Resole oder des Formaldehyds mit Olefinen als in der Allylstellung angreifend¹²⁾ erklärt wurden. Die Allylstellung der Olefine ist aber sicher weniger kondensationsfähig, als die Methylen-Gruppe des Diphenylmethans.

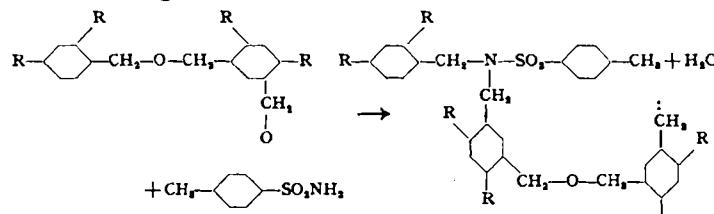
Die unter dem Einfluß einer Spur Säure, säureabspaltenden Verbindung, oder einer oberflächenaktiven Substanz¹³⁾ verlaufende Nachkondensation der XF-Harze mit Phenolen ist eine außerordentlich leicht eintretende Reaktion, die oft in exothermer stürmischer Weise abläuft, falls zu große Mengen an Kataly-

¹¹⁾ Wegler, Himmel, DRP.-Anmeldung J. 74148 [1943], I. G. Leverkusen.
¹²⁾ S. van der Meer, Dissert. Delft 1943, Vulkanisation von Kautschuk mit Phenol-Formaldehyd-Derivaten; — E. P. 545191 [1942]; Baker, J. chem. Soc. [London], 1944, 298.

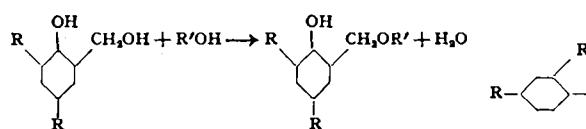
sator angewandt wurden. Der glatte Reaktionsablauf macht diese Kondensation zu einer technisch bequem auszuführenden Operation. Durch die abgespaltene Menge an Wasser hat man stets ein einfaches Hilfsmittel, den Stand der Nachkondensation zu kontrollieren.

Anstelle von Phenol oder seinen Substitutionsprodukten können sinngemäß auch Phenolharze vom Novolacktyp einer Nachkondensation mit XF-Harz unterzogen werden. Ebenso können auch Phenolcarbonsäuren, wie z. B. Salicylsäure, der Nachkondensation mit XF-Harzen unterworfen werden, wobei bei vorsichtiger Kondensation alkalilösliche Produkte entstehen. Bei dieser Nachkondensation der Phenolcarbonsäuren treten aber noch andere Reaktionen ein, auf die im folgenden noch hingewiesen wird.

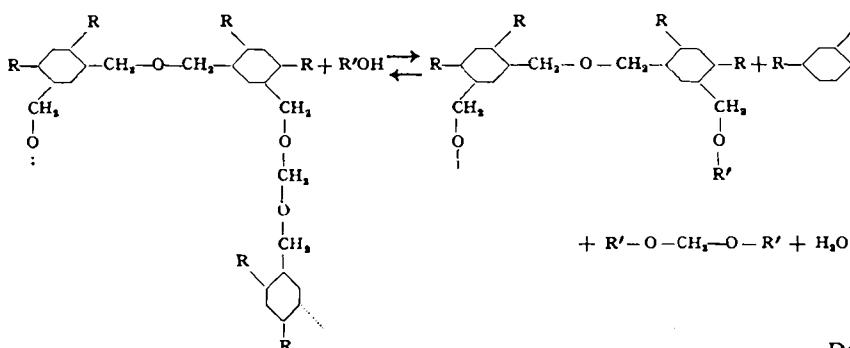
Sulfonsäureamide¹⁴⁾ wie z. B. das technisch anfallende p-Toluolsulfonsäureamid, lassen sich ebenfalls mit XF-Harzen nachkondensieren, wobei wasserfeste alkaliechte Harze mit guter Nitrocellulose-Verträglichkeit entstehen. Geringe Zusätze an Disulfonsäureamiden erlauben eine wesentliche Heraufsetzung des Erweichungspunktes der Nachkondensate.



Resole sind für die technische Anwendung als Lacke besonders wertvoll geworden, da es durch Kondensation mit Alkoholen oder Carbonsäuren gelingt, ihre Eigenschaften weitestgehend zu modifizieren. Dieser sog. „Plastifizierung“ und Modifizierung der Resole liegt chemisch nach Greth¹⁵⁾ eine Verätherung bzw. Veresterung der Methylol-Gruppen des Harzes mit den zugesetzten Hydroxyl- bzw. Carboxyl-Verbindungen zu Grunde.



Eine ähnliche Modifizierung mit Alkoholen und Säuren ist auch bei XF-Harzen möglich, indem sich die Äther und Acetale der Arylalkohole mit zugesetztem Alkohol unter Bildung von neuen gemischten Äthern umäthern¹⁶⁾. Die Durchführung der Reaktion erfordert allerdings, entsprechend der geringeren Reaktionsfähigkeit der XF-Harze gegenüber den Resolen, erhöhte Temperatur und Verwendung eines Katalysators. Im allgemeinen sind Temperaturen von über 140° ausreichend und als Katalysator können Spuren von 0,1–0,3% einer organischen Sulfosäure oder ihres Chlorides usw., aber auch neutrale oberflächenaktive Substanzen verwendet werden. Die Modifizierung der XF-Harze mit Alkohol verläuft nach folgender Gleichung:



Im Gegensatz zu den Modifizierungen der XF-Harze mit Phenolen oder Sulfonsäureamiden tritt bei der Umsetzung mit einwertigen Alkoholen stets eine Molekelpaltung und damit

¹⁴⁾ Wegler, Cürtén, DRP.-Anmeldung J. 69663 [1941], I. G. Leverkusen; bzw. F. P. 882147 [1942].

¹⁵⁾ DRP. 605917 [1931], DRP. 684225 [1932]. Chem. Werke Albert.

¹⁶⁾ Wegler, DRP.-Anmeldung J. 69682 [1941], I. G. Leverkusen; It. Pat. 399079; Wegler, Hebermehl, DRP.-Anmeldung J. 76890 [1944], I. G. Leverkusen, Verwendung als Weichmacher.

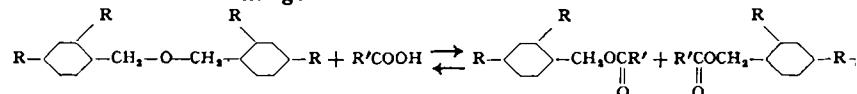
meist verbunden eine Viskositätsverminderung ein. Auch verläuft die Äther-Bildung nur mit sehr viel Alkohol einigermaßen vollständig, vorausgesetzt, daß ein reaktionsfähiges Arylcarbinol als Äther oder Acetal zu Grunde liegt. Auch bei dieser Reaktion hat man es in der Hand, neben der Verätherung eine weitere Kondensation der Aromaten durch Formaldehyd der Acetal-Gruppen zu erzwingen, kann also so der Spaltung entgegenwirken.

Werden hochmolekulare, zweckmäßigerweise linear aufgebaute Verbindungen mit mehreren Hydroxyl-Gruppen als Alkoholkomponente angewandt, so bietet sich die Möglichkeit zur Darstellung von Einbrennlacken, da durch weitgehend verlaufende Kondensation unlösliche und bei geeigneten Hydroxyl-Verbindungen auch elastische Produkte entstehen. So können z. B. hydroxylgruppen-haltige Glyptale oder Alkydale mit XF-Harzen plastifiziert werden. Bei dieser Modifizierung besteht gegenüber den Reaktionen mit Resolen der Vorteil, daß sich die beiden Komponenten sofort ineinander lösen, selbst wenn das Alkydal sehr viel Öl enthält.

Resole, die ja ebenfalls hydroxylgruppen-haltige Verbindungen sind, lassen sich in gleicher Weise mit geeigneten XF-Harzen zu wertvollen Einbrennlacken kombinieren¹⁷⁾. Durch die Möglichkeit, sowohl die Resole vorher teilweise zu modifizieren als auch durch Anwendung der verschiedensten Resole und XF-Harze, können die Kondensationsprodukte in ihren Eigenschaften weitestgehend beeinflußt werden.

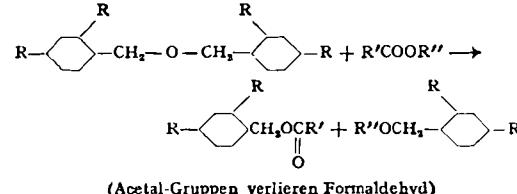
In gleicher Weise sind auch Harnstoff-Formaldehyd-Harze einer Umsetzung mit XF-Harzen zugänglich¹⁸⁾, nur ist es hierbei erforderlich, das Harnstoffharz vorher in seiner Löslichkeit dem XF-Harz anzupassen, indem man es z. B. teilweise mit höheren Alkoholen oder Säuren vorkondensiert.

Bei der Modifizierung der XF-Harze mit Alkydalen oder Glyptalen, die noch Carboxyl-Gruppen¹⁹⁾ enthalten, übernimmt das XF-Harz die Rolle eines mehrwertigen Alkohols wodurch Endprodukte mit sehr geringer Säurezahl entstehen. Die Umsetzung von Carbonsäuren mit XF-Harz vollzieht sich nach der Gleichung:



Es entstehen also bei Anwendung von viel Carbonsäure Ester. Mit wenig Carbonsäure macht sich außerdem eine kondensierende Wirkung der Säure bemerkbar, wodurch das XF-Harz in sich weiterkondensiert, wobei ebenfalls Wasser frei wird. Bei der Verwendung von hochmolekularen Polycarbonsäuren, wie sie z. B. durch Addition von Maleinsäure an Holzöl oder von Maleinsäure an Kolophonium entstehen, kann man durch vorsichtige Modifizierung mit XF-Harz zu Lacken gelangen, die beim Einfüllen unlöslich werden bzw. hochschmelzende Harze ergeben.

Aber auch reine Ester zeigen keine vollständige Stabilität gegenüber XF-Harz, falls man die Reaktionstemperatur genügend hoch wählt²⁰⁾; doch sind zum Eintritt der Reaktion Temperaturen von etwa 250° erforderlich. Hierbei entsteht aus dem XF-Harz mit den Estern ein Ester-Äther-Gemisch nach der Gleichung:



(Acetal-Gruppen verlieren Formaldehyd)

Durch die Möglichkeit, die verschiedenen Reaktionen der XF-Harze zu kombinieren, ergeben sich zahlreiche weitere Varianten.

¹⁷⁾ Wegler, Cürtén, DRP.-Anmeldung J. 74436 [1943], I. G. Leverkusen; Wegler, I. G. Leverkusen, Prillwitz, Scheuermann, I. G. Ludwigshafen, DRP.-Anmeldung J. 75434 [1943].

¹⁸⁾ Wegler, DRP.-Anmeldung J. 73879 [1942].

¹⁹⁾ Wegler, Cürtén, DRP.-Anmeldung J. 70259 [1941], I. G. Leverkusen; It. Pat. 399079.

²⁰⁾ Wegler, DRP.-Anmeldung J. 72614 [1942], I. G. Leverkusen; F. P. 897281.

Naturharze wie Kopale lassen sich mit einer großen Anzahl von XF-Harzen zu löslichen Produkten aufschließen. Kolophonium ergibt bei der Kondensation mit fast allen XF-Harzen hochschmelzende, helle, gegenüber Kolophonium lichtechtere Harze, wobei in relativ geringer Reaktionszeit Ester mit einer Säurezahl von unter 8 erreicht werden. Die Veresterung der dem Kolophonium zu Grunde liegenden Säuren verläuft z. B. mit einem Xyloformaldehyd-Kondensationsprodukt wesentlich rascher als wie mit Glycerin. Die entstehenden Lackharze, die Kolophonium in den verschiedenen Mengenverhältnissen enthalten können, sind gerade in Zeiten erschwerter Einfuhr von Naturharzen wertvoll, da diese Harze durch die Modifizierung mit XF-Harzen unter Veredlung weitestgehend vermehrt werden können.

Die Reaktion, die der Modifizierung von z. B. Kolophonium zu Grunde liegt, ist aber nicht einfach nur eine Veresterung des Kolophonums mit dem XF-Harz unter Spaltung der Äthergruppen. Dies zeigt eine Verfolgung der Wasserbildung, die insbesondere bei Anwendung noch nicht äquivalenter Säuremengen wesentlich höher liegt, als dies nur einer Veresterungsreaktion entsprechen würde. Die Selbstkondensation des XF-Harzes unter sauren Reaktionsbedingungen wurde hierbei schon erwähnt. Aber auch die Doppelbindung d. h. die konjugierten Doppelbindungen der Abietinsäure des Kolophonums spielen bei der Kondensation eine wesentliche Rolle. Besonders deutlich zeigt sich dies, wenn an Stelle von Kolophonium ein weitestgehend hydriertes Kolophonium zur Reaktion gebracht wird. Die vorher bei Anwendung von nicht zu wenig Kolophonium lediglich unter Wasserspaltung verlaufende Reaktion, ergibt jetzt von Anfang an eine kräftige Formaldehyd-Entwicklung. Die entstehenden Kondensationsprodukte zeigen außerdem wesentlich niedriger liegende Erweichungspunkte. Die chemischen Vorgänge, die das Vorliegen der konjugierten Doppelbindungen bedingt, sind noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Wahrscheinlich addiert sich bei der Kondensation etwas Formaldehyd oder aber Arylcarbinol an die Doppelbindung; u. U. verlaufen beide Reaktionen nebeneinander. Die Möglichkeit einer Polymerisation des Kolophonums unter den Reaktionsbedingungen ist auch gegeben.

In welchem Ausmaße sich diese Vorgänge bei der Kondensation von XF-Harz mit Kolophonium abspielen, ist sehr schwierig abzuschätzen, da Modellversuche mit einfachen Diaryläthern oder Formaldehydacetalen von Arylalkoholen stets untrennbare Gemische von Reaktionsprodukten mit Harzcharakter ergeben. Hinzu kommt, daß auch Kolophonium selbst unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, indem seine Säurezahl bei entsprechenden Blindversuchen stetig absinkt, wobei aber gleichzeitig eine wesentliche Erniedrigung des Erweichungspunktes eintritt. (Decarboxylierung). Zur Erzielung guter Harze ist diese Konkurrenzreaktion möglichst zu unterdrücken bzw. durch eine schneller ablaufende auszuschalten. Daß auch sterische Einflüsse bei der Modifizierung des Kolophonums mit XF-Harz eine wichtige Rolle spielen, zeigt die Erscheinung der besonders gegen Ende der Reaktion wesentlich rascheren Senkung der Säurezahl bei Anwendung von hydriertem Kolophonium gegenüber Kolophonium, während ja gerade die zusätzliche Eigenreaktion des Kolophonums, die Decarboxylierung, eher das Gegenteil hätte erwarten lassen. Die Ausbildung großer Molekelpkomplexe bei der Kolophoniumreaktion mit XF-Harz mag der Grund einer Hemmung der Veresterungsgeschwindigkeit sein, zumal schon Kolophonium selbst bzw. seine Säuren sehr schwer verestert werden.

Die Beteiligung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, ganz besonders in konjugierter Form, wird auch ersichtlich bei der Verkochung trocknender Öle mit XF-Harzen. Das ins Auge springendste Merkmal ist hierbei eine rasch auftretende Benzinslöslichkeit des Reaktionsproduktes, selbst bei Einsatz eines sauerstoff-reichen in Benzin fast unlöslichen XF-Harzes. Die entsprechenden hydrierten Öle ergeben bei der versuchten Verkochung keine in Benzin löslichen Reaktionsprodukte. Selbst wenn man die schlechtere Benzinslöslichkeit der hydrierten Öle berücksichtigt, und die Löslichkeiten über der Schmelztemperatur der hydrierten Öle in Benzin bestimmt, erhält man zwei getrennte Anteile: hydriertes benzinslösliches

Öl und XF-Harz. Erst bei sehr lange fortgeführter Kondensation tritt auch hier durch Umesterung allmählich ein Teil des XF-Harzes mit dem Öl zu einem benzinslöslichen Komplex zusammen. (Reaktion mit der Estergruppe). Auch bei diesen Reaktionen macht sich wieder das Vorliegen der konjugierten Doppelbindung durch eine fehlende oder weitgehend verringerte Formaldehyd-Abspaltung bei der Modifizierung bemerkbar. Die Möglichkeit, daß XF-Harz lediglich in dem Öl als Lösungsmittel eine Selbsthärtung unter Formaldehyd-Abspaltung erfährt, ist nach dem Vorhergegangenen auszuschließen, doch haben wir auch Versuche unternommen, bei denen die beiden Reaktionskomponenten unter den Reaktionsbedingungen getrennt erhitzt und hierauf gemischt wurden. In keinem Falle wurden hierbei die nachträglich gemischten Produkte wesentlich löslicher in Benzin, als wenn die Reaktionskomponenten zu Anfang gemischt und nicht erhitzt wurden. Modellversuche, auf die hier im einzelnen nicht eingegangen werden kann, bei denen Methyl-ester der verschiedensten ungesättigten Säuren mit Acetalen und Äthern von Arylcarbinolen kondensiert wurden, ergaben dieselben eindeutigen Resultate. Gesättigte Fettsäureester konnten nach der Kondensation mit den Harzmodellen fast vollständig wieder-gewonnen werden, nicht aber ungesättigte Ester. (Die Eigen-polymerisation der Ester wurde entsprechend beachtet, sie ist aber sehr gering).

Die Verkochung der XF-Harze mit trocknenden Ölen, wobei Temperaturen von etwa 250° bzw. < 220° unter Anwendung geringer Mengen Katalysatoren angewandt werden, bietet zahlreiche technische Möglichkeiten. Die Säurezahlen auch stark säurehaltiger Öle verschwinden vollständig, zu schnell trocknende Öle werden in ihrer Trockenfähigkeit gemildert und wertvolle Öle können durch geeignete XF-Harze wesentlich gestreckt werden.

Als gegenüber den Phenolharzen neue Eigenschaft kommt die Fähigkeit der XF-Harze hinzu, selbst oxydativ zu trocknen²¹⁾. Ein Aufstrich eines flüssigen Xyloformaldehyd-Kondensates wird unter Zusatz einer Spur von Kobalt-, Blei-, Mangan-naphthenat, nach etwa 12–24 h vollständig trocken. Wenngleich natürlich das Trockensprodukt harzartig spröde ausfällt, ist die Selbsttrocknung der XF-Harze für die Kondensation besonders mit schwach trocknenden Ölen von Bedeutung.

Die Selbsttrocknung der XF-Harze genügt in einigen Fällen sogar zu einer Verwendung ohne Zusatz natürlich trocknender Öle. So können einige flüssige XF-Harze als solche oder in modifiziertem Zustand als Lederöle²²⁾ Verwendung finden, wobei also die schwach trocknende Eigenschaft des Trans neben der fettenen Wirkung ersetzt wird und im Leder durch Trocknung höhere Molekelpkomplexe entstehen. Außerdem wurde gegen Kriegsende auf dieser Basis Fensterkitt²³⁾ hergestellt und benzinslösliche Schlichtemittel für Textilien sowie Spachtelmassen für die Lackindustrie, in denen jeweils XF-Harze der weitüberwiegende Anteil waren, entwickelt.

Die chemische Ursache des Trocknens dieser Harze ist noch nicht aufgeklärt. Sicher spielt der Äther-Acetal-Gehalt eine Rolle, wobei sich aus Acetalen und Äthern in bekannter Weise Peroxyde ausbilden können²⁴⁾, die dann eine oxydative Verknüpfung von CH₂ benachbart Phenyl ergeben. Daß die Methylen-Gruppe der Diphenylmethan-Derivate bzw. der Diphenyläther der Angriffspunkt der oxydativen Trocknung ist, konnte durch einfache Modellverbindungen nachgewiesen werden (α - β -Diphenyläthan-Verbindungen zeigen entsprechend nur äußerst geringe Trocknungstendenz). Die Bedeutung eines Peroxyd-Gehaltes für die Trocknung konnte an zahlreichen Harzmodellen unter Peroxyd-Zusatz bewiesen werden. Dies ist verständlich, da es sich nur um eine rein oxydative Molekelpvergrößerung bei der „Trocknung“ handeln kann und keine Polymerisation vorliegt.

²¹⁾ Wegler, Röhling, Weigel, Gensel, DRP.-Anmeldung J 70082 [1941], I. G. Leverkusen.

²²⁾ Wegler, Noerr, Mauthe, Röhling, DRP-Anmeldung J 69717 [1941], I. G. Leverkusen.

²³⁾ Wegler, Holzrichter, DRP.-Anmeldung J 76588 [1944], I. G. Leverkusen.

²⁴⁾ Siehe z. B. B. S. Willfang, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 145 [1941], bes. S. 148; M. Kuhn, J. prakt. Chem. 156, 103 [1940]; V. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2627 [1938].

²⁵⁾ Binapfl., DRP. 607380, I. G. Uerdingen, DRP. 623338, I. G. Uerdingen bzw. Chem. Zbl. 1935, I, 2087, 1936, II, 5551.

Als Beispiel, wie die verschiedensten Reaktionsmöglichkeiten der XF-Harze gleichzeitig ausgenutzt werden können, möge die Umsetzung von XF-Harz mit Maleinsäure erwähnt werden. Hierbei entstehen sehr rasch hochschmelzende und kurze Zeit darauf auch unlösliche vernetzte Kondensationsprodukte. Der Einfluß der Doppelbindung ist offensichtlich, da sich z. B. Bernsteinsäure ganz anders verhält. Die wichtige Esterbildung wird durch andere Reaktionen überlagert, die, wenn gleich sie nur in geringem Ausmaße verlaufen, zu einer starken Molekilvergrößerung und zur Ausbildung vernetzter Gebilde führen. Die an und für sich unter den Reaktionsbedingungen mögliche substituierende Addition²⁶⁾ scheint nach Versuchen mit einfachen Verbindungen in nennenswertem Ausmaße nicht aufzutreten.

Bei der Modifizierung der verschiedenen Produkte mit XF-Harz übt ein geringer Zusatz an Maleinsäure aus dem gleichen Grunde einen maßgeblichen Einfluß auf die Molekельgröße des entstehenden Harzes und damit auf seine Wasserfestigkeit usw. aus.

Daß Kolophonium zusammen mit Maleinsäure bei der Modifizierung mit XF-Harzen hochschmelzende und besonders lichtechte Harze ergibt, ist eine ähnliche Erscheinung, wie die Darstellung der KM-Harze, die ebenfalls Polyester des Kolophonium-Maleinsäureadduktes sind. KM-Harze der I. G. sind technisch wertvolle Harze geworden, aber auch die Kolophonium-Maleinsäure-XF-Kondensate haben technische Bedeutung erlangt. Die Parallelen zu den mit Resolen modifizierten Kolophonium-Maleinsäureaddukten, die ebenfalls die Grundlage wertvoller Kunstharze geworden sind, ist offensichtlich.

Zu den chemisch noch nicht ganz durchsichtigen Reaktionen der XF-Harze gehört auch die Fähigkeit, mit Äthylenoxyd in Reaktion zu treten²⁸⁾, wobei wasserlösliche Produkte entstehen, falls die Oxäthylierung genügend weit getrieben wird. Der geringe Hydroxyl-Gehalt fast aller XF-Harze, der meist zwischen ½ und 1% liegt, kann bei dem oft niedrigen Molgewicht nicht die Ursache sein für den Angriff des Äthylenoxyds, sondern die Acetale und Äther besonders reaktionsfähiger Benzylalkohole müssen in die Reaktion eingreifen. Tatsächlich weist auch der Äther bzw. das Formaldehydacetat des 2,4-Dimethylbenzylalkohols gegenüber Äthylenoxyd eine gewisse Reaktionsfähigkeit auf, wobei allerdings einmal in Reaktion getretener Äther bevorzugt weiteres Äthylenoxyd abfängt. Dieser Angriff des Äthylenoxyds kann nur unter Aufspaltung der Äther- und Acetal-Gruppen erklärt werden.

Entsprechend oxäthylierte Produkte haben auf den verschiedenen Gebieten praktisches Interesse erlangt und werden als Dispergier-, Egalisier- und Emulgiermittel eingesetzt. Die Möglichkeit, Kondensationsprodukte von XF-Harzen mit Phenolen zu oxäthylieren, ist durch die vorhandenen Hydroxyl-Gruppen in bekannter Weise gegeben²⁷⁾, auch hier bieten sich Wege zu den gleichen Anwendungsgebieten wie zuvor.

Anstatt reaktionsfähige XF-Harze nachträglich einer kondensierenden Reaktion mit Phenolen usw. zu unterziehen, kann man auch aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkylphenole gemeinsam mit Formaldehyd kondensieren²⁸⁾. Es bilden sich so Kondensationsprodukte mit Phenol-Gruppen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die Acetal- und Äther-Gruppen enthalten, wodurch sie wiederum für Nachkondensationen befähigt sind. Die direkte Kondensation von Phenol oder z. B. m-Kresol mit Xylool in Gegenwart von Säure ist dagegen technisch nicht möglich, da die schneller kondensierenden Phenole unter Ausbildung unlöslicher Resite bevorzugt reagieren.

Mehr Bedeutung kommt der gemeinsamen Kondensation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Sulfonsäureamiden zu. Man erhält auf diese Weise nitrocelluloseverträgliche Harze, die je nach dem Kondensationsgrad und dem angewandten aromatischen Kohlenwasserstoff Hartharzcharakter aufweisen oder flüssige Produkte darstellen, die sich oft durch gute Weichmachereigenschaften gegenüber Nitrocellulose auszeichnen²⁹⁾.

²⁶⁾ Wegler, A. Ballauf, DRP.-Anmeldung J 70472 [1941], I. G. Leverkusen; It. Pat. 399079.

²⁷⁾ Wegler, A. Ballauf, Drapat, DRP.-Anmeldung J 70768 [1941], I. G. Leverkusen; It. Pat. 399079.

²⁸⁾ Wegler, Cürten, DRP.-Anmeldung J 69989 [1941], I. G. Leverkusen.

²⁹⁾ Wegler, Cürten, DRP.-Anmeldung J 69663 [1941], I. G. Leverkusen.

Denselben Effekt der Verträglichkeit mit Nitrocellulose kann man bei fast allen XF-Harzen ohne Sulfonsäureamide auch erreichen durch Anwendung von viel Formaldehyd bei der Darstellung. Auf diese Weise lassen sich mit geeigneten Alkylbenzolen selbst benzolösliche Weichharze mit beliebiger Nitrocellulose-Verträglichkeit darstellen³⁰⁾.

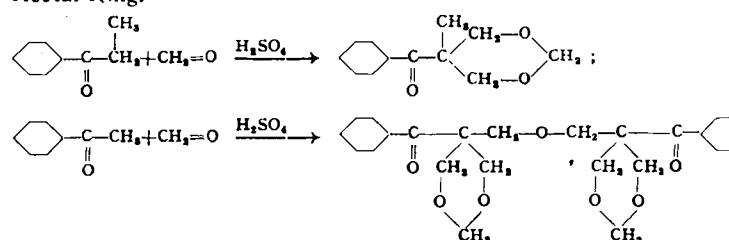
Es gelingt auch, die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Formaldehyd in Gegenwart einer großen Menge eines beliebigen Alkohols gemeinsam zu kondensieren, wobei unter anderem gemischte Äther der substituierten Benzylalkohole mit dem angewandten Alkohol entstehen.³¹⁾

In gleicher Weise können auch Carbonsäuren direkt bei der Harzbildung zugesetzt werden, wobei sich teilweise Ester bilden³¹⁾.

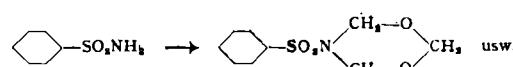
Auch Ketone der verschiedensten Art sind der gemeinsamen sauren Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd fähig³²⁾.

Verallgemeinerung des neuen Aufbauprinzips

Eine Untersuchung der sauren Kondensationsprodukte geeigneter Ketone mit Formaldehyd ergab ganz ähnliche Aufbaueigentümlichkeiten wie bei den XF-Harzen. So bilden sich bei der sauren Kondensation Äther und Acetale. Am Beispiel des Propiophenons konnte ein cyclisches Acetal in bester Ausbeute gefaßt werden; beim Acetophenon ein noch destillierbares Kondensationsprodukt mit einer Äther-Brücke und einem Acetal-Ring.



Auch Sulfonsäureamide ergeben, wie schon bekannt ist, mit überschüssigem Formaldehyd in saurer Lösung nicht nur Kondensationsprodukte mit Methylen-Zwischengliedern, sondern ebenfalls cyclische Acetale³³⁾ und wohl auch Äther³⁴⁾.



Die bevorzugte und fast ausschließliche Bildung von Benzyläthern bei der Kondensation aromatischer Kohlenwasserstoffe oder reaktionsträger Phenoläther mit Formaldehyd in saurer Lösung und die wenigstens teilweise Bildung der Äther auch aus reaktionsfähigen Phenoläthern legt die Frage nahe, ob nicht Übergänge einer gleichartigen Reaktionsweise bekannt sind von den Phenolen zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bei Alkylphenolen mit einem kleinen Alkyl-Rest in o- oder p-Stellung sind auch bei Anwendung von viel Formaldehyd keine nennenswerten Mengen an äthergruppen-haltigen Kondensaten zu erwarten, da u. U. gebildeter Oxybenzylalkohol rasch irreversibel mit einer zweiten Phenol-Molekel unter Dioxydiphenylmethan-Bildung in Reaktion tritt.

Primär bilden sich aber auch bei der sauren Kondensation von Phenol mit Formaldehyd Carbinole wie *De Laire* sowie *L. H. Baekeland* und *Gotthelf*³⁵⁾ gezeigt haben. Besonders reaktionsträger o-Nitrophenol ergibt nach *Stoermer* und *Behn*³⁶⁾ sogar in stark saurer Lösung mit Formaldehyd nur das Benzylalkohol-Derivat. Nennenswerte Mengen Phenol-Carbinole sind aber aus reaktionsfähigen Phenolen bei der sauren Kondensation nie isoliert worden.

³⁰⁾ Wegler, Cürten, DRP. 744849 [1941], I. G. Leverkusen; F. P. 890290 [1943], I. G. Leverkusen.

³¹⁾ Wegler, DRP.-Anmeldung J 73747 [1942], I. G. Leverkusen.

³²⁾ Wegler, Holzrichter, Gerber, DRP.-Anmeldung J 76323 [1943], I. G. Leverkusen; siehe auch Belg. Pat. 455047 (Zusammenfassung).

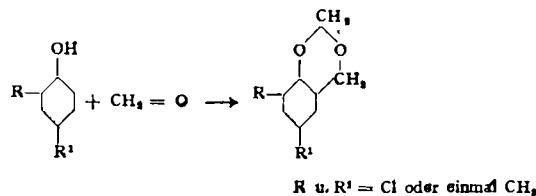
³³⁾ L. McMaster, J. Amer. Chem. Soc. 56, 204 [1934].

³⁴⁾ Herzog: Kunststoffe, 1926, 1, 105; The Svedberg-Festschrift 1944, 234—245; G. Walter u. Mitarb., Kolloidchem. Beih. 37, 285, 378, 393 [1933]; 40, 1 und 29 [1939].

³⁵⁾ De Laire, F. P. 361539 [1905]; L. H. Baekeland, Ind. Engng. Chem. 4, 739 [1912].

³⁶⁾ Stoermer u. K. Behn, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2459 [1901]. Die Darstellung des Carbinols wurde von J. B. Fishmann verbessert, J. Amer. Chem. Soc. 42, 2288 [1920].

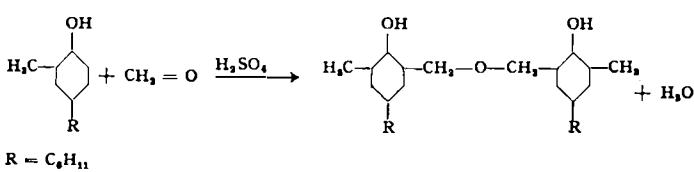
Selbst etwa gebildete Oxybenzyläther reagieren in saurer Lösung in der Wärme noch leicht unter Abspaltung von Formaldehyd zu Dioxydiaryl-methan-Verbindungen weiter, wie die Untersuchung der sauren Härtungsprodukte von Resolen oder teilweise gehärtetem Resol schon gezeigt hat²⁷). In einigen Fällen wurde aber in der Literatur auf die Bildung cyclischer Acetale bei der sauren Kondensation von Phenol mit Formaldehyd aufmerksam gemacht und wir fanden, daß diese Reaktion, die in einigen Beispielen schon bekannt war, allgemein bei Anwendung halogen-substituierter Phenole relativ leicht eintritt.



Diese Bildung cyclischer Acetale nach E. Ziegler und Simmler²⁷), wobei sich die phenolische Hydroxyl-Gruppe an der Reaktion beteiligt, macht die primäre Bildung von Oxybenzylalkoholen bei allen Formaldehyd-Phenolkondensationen sehr wahrscheinlich. Durch das Vorhandensein der reaktionsfähigen Phenolhydroxyl-Gruppe bilden sich – aber nur bei sehr erschwerter weiterer Kernkondensation und wenn die p-Stellung besetzt ist – cyclische Acetale. Daß diese Reaktion bei den verschiedensten einfach-chlor-substituierten Phenolen mit einer Alkyl-Gruppe in o- und p-Stellung sehr allgemeiner Natur ist, stellten wir bei einer Vielzahl entsprechender Phenole fest. Die primäre Bildung von Oxybenzylalkoholen bei der sauren Kondensation auch von Phenol mit Formaldehyd wird heute von verschiedener Seite angenommen^{27,28}). Da vor einiger Zeit auch geringe Mengen kettenförmiger Acetale durch Ziegler und Simmler²⁷) aufgefunden wurden, untersuchten wir die Reaktionsprodukte bei entsprechenden Kondensationen mit Chlorphenolen wiederholt auch auf einen Gehalt an Äther. Doch gelang uns bis jetzt in keinem Falle der einwandfreie Nachweis eines Dioxydiarylathers bei der Kondensation von Chlorphenolen mit Formaldehyd. 2,4-Dimethylphenol ergab selbst bei vorsichtiger Kondensation in saurer Lösung unter Anwendung eines Formaldehyd-Überschusses nie den Äther, sondern nur die Dioxy-diphenylmethan-Verbindung.

Als wir aber p-tert-Butylphenol mit einem Überschuß von etwa 2–3 Mol Formaldehyd vorsichtig sauer kondensierten, erhielten wir ein Harz, dessen Sauerstoff-Gehalt um 4–6% zu hoch liegt für die Annahme von nur mit Methylen-Brücken verknüpften Phenolen. Dabei waren die Hydroxyl-Gruppen intakt geblieben. Auch in der Literatur finden sich schon Angaben über eine selten unerklärliche geringe Reaktionsfähigkeit sauer mit Formaldehyd kondensierter Alkylphenole²⁸).

Als wir noch einen Schritt weiter gingen und den tert-Butyl-Rest durch die Cyclohexyl-Gruppe ersetzten, ergab das o-Cyclohexylphenol bei der sauren Kondensation mit Formaldehyd Reaktionsprodukte mit Sauerstoff-Werten, die die Annahme ausschließlich von Äther-Gruppen rechtfertigen. Um eindeutigere Verhältnisse zu bekommen, wurde o-Kresol mit Cyclohexylchlorid umgesetzt. Das hierbei entstehende Isomerengemisch an o-Methyl-p-cyclohexylphenol und wenig o-Methyl-o-cyclohexylphenol ergab bei der sauren Kondensation mit 2,5 Mol Formaldehyd ein Reaktionsprodukt mit den Analysenwerten des gesuchten Diäthers. Die Verhältnisse liegen hier insofern übersichtlicher, da das dialkylierte Phenol nur noch einmal leicht mit Formaldehyd in Reaktion treten kann. Diese Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



²⁷) E. Ziegler u. J. Simmler, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1871 [1941].
²⁸) H. v. Euler, S. V. Kispecky, diese Ztschr. 54, 459 [1941].
²⁹) A. P. 2173346 (Bakelite-Corp.), s. a. Ind. Engng. Chem., 966–968 [1941].

Die Bakelitegesellschaft²⁹) berichtet in einem Patent aus dem Jahre 1935 über ein Mischkondensationsprodukt aus Xylenoläther + Phenol mit Formaldehyd aus saurer Lösung. Dieses Kondensationsprodukt soll beim Erhitzen schwach nachhärten. Daß diese Beobachtung nicht weiter beachtet und verfolgt worden war, mag an dem Umstand liegen, daß eine gemeinsame Kondensation von Phenol mit Xylenoläther schwer durchzuführen ist und nicht gestattet, nennenswerte Mengen an reaktiven Äther-Gruppen zu erhalten, da sich die Anwendung eines Überschusses an Formaldehyd verbietet, ja sich sogar nur weit unter einem Äquivalent Formaldehyd je ein Mol Phenol und Äther benutzen läßt.

In ähnlicher Weise kondensieren die Rüters-Werke³⁰) Carbinole von Phenoläthern, also an für sich schon mit Säure leicht verharzbare Produkte in Gegenwart saurer Kondensationsmittel mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd. Sicher tritt hierbei eine Verätherung der Carbinole ein, die in ihrer Reaktionsfähigkeit den Phenolcarbinolen nahe stehen, und zwischenzeitlich aus Xylool und Formaldehyd gebildete Benzylalkohol-Derivate können sich mit dem Ausgangscarbinol veräthern, falls die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten nicht zu unterschiedlich sind. Daß bei dieser Reaktion die Entstehung reaktiver Harze nicht aufgefunden wurde, mag an den für die Ausbildung solcher Produkte ungünstigen Bedingungen liegen, da größtenteils in Eisessig kondensiert wurde.

Diese in der Literatur verstreut vorkommenden, seither nicht recht erklärbaren Erscheinungen, runden nun das Bild reaktionsfähiger aromatischer Verbindungen – angefangen bei einfachen Phenolen über niedere Alkylphenole, weiter zu besonders reaktionsträgen Alkylphenolen, daran anschließend Phenoläther mit allen Abstufungen der Kondensationsfähigkeit, darauffolgendes Naphthalin und zum Schluß Alkylbenzole – ab. Stets bildet sich bei allen sauer verlaufenden Formaldehyd-Kondensationen dieser Verbindungen primär das Arylcarbinol und nur von der Leichtigkeit der Kondensationsfähigkeit des Aromaten im Kern und dem Formaldehyd-Überschuß bei der Reaktion hängt es ab, ob der entstehende Alkohol unter Diaryl-methan-Bildung weiterkondensiert oder sich unter Äther- bzw. Formaldehyd-Acetal-Bildung stabilisiert. Die Reaktivität der Resole bzw. ihrer ersten Härtungsstufen, der Resitole, die in der Hauptsache aus Äther bestehen, ist im Prinzip weitestgehend gleichartig mit der Reaktionsfähigkeit der XF-Harze und lediglich in der Leichtigkeit des Eintritts einer weiteren chemischen Umwandlung verschieden. Gewisse Sonderheiten bedingt bei den Resolen das Vorliegen einer o- bzw. p-ständigen Hydroxyl-Gruppe (Chinonmethid-Bildung). Trotzdem ist auch bei den XF-Harzen eine Reaktionsfähigkeit mit konjugierten gesättigten Ölen vorhanden. Auch andere mit Formaldehyd kondensationsfähige Verbindungen wie Ketone und Sulfonsäureamide zeigen als saure Formaldehydkondensate eine gleichartige chemische Bauweise und damit ähnliche Reaktionsfähigkeit, wenngleich diese, besonders bei den Ketonen, überdeckt ist durch andere Reaktionen, die z. B. das Vorliegen der Keto-Gruppe bedingt und bei den Sulfonsäureamiden praktisch kaum durchführbar ist durch die Unbeständigkeit der Sulfonsäureamid-Gruppe gegen hohe Temperaturen.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1939 bis 1945 mit teilweisen, durch die Zeitumstände bedingten Unterbrechungen durchgeführt.

Einzelne Fragenkomplexe wurden gemeinsam mit den Herren Dr. A. Ballauf, Dr. F. Lober und Dr. K. Faber bearbeitet. Die lacktechnische Anwendung der Harze hat Herr Dr. Cürten (gefallen 1944) in hervorragender Weise durchgeführt. Um die technische Durchführung verschiedener Verfahren haben sich die Herren Dr. Holzrichter, Dr. Wegner und Dr. Schönol verdient gemacht.

Ganz besonderen Dank schulde ich dem Leiter des Wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums, Herrn Prof. Dr. O. Bayer für die Anregung des obigen Arbeitsgebietes und für seine wertvollen Ratschläge bei der Durchführung der Arbeiten.

Wie aus der Literaturzusammenstellung ersichtlich ist, hat die I. G. Farbenindustrie A. G. die vorstehend beschriebenen Anwendungsbiete der XF-Harze durch Patentanmeldungen

²⁹) DRP. 609553 (1932), Bakelite-Ges., Berlin.

³⁰) DRP. 689347 (1937/1940) Rüters Werke, DRP. 688821 (1937/1940) Rüters Werke. (Patentanspruch und Überschrift der Patente ist irreführend, da Phenolalkohole genannt werden, während im Text und in den Beispielen die wesentlich weniger kondensationsfähigen Phenol-Äthercarbinole beschrieben werden).

im In- und Ausland abgedeckt. Die Anmeldungen sind größtenteils aus zeitbedingten Gründen noch nicht bekannt gemacht worden, in einigen Fällen haben sie aber bereits zu Patenten geführt. Diese Patente bzw. Patentanmeldungen sind ausschließlich aus dem Werk Leverkusen der I. G. Farbenindustrie (jetzt Farbenfabriken Bayer) hervorgegangen.

In der Nachkriegszeit wurden die Arbeiten auf dem vorerwähnten Harzgebiet wieder aufgenommen und z. Teil neue Erkenntnisse gewonnen, über die aber erst in späterer Zeit berichtet wird. Wir hoffen, daß durch die befohlene Demontage der Fabrikationsanlagen die Weiterentwicklung unseres Arbeitsgebietes nicht für dauernd unterbunden wird.

Eingeg. am 23. Febr. 1948. [A 100].

Die Polymerisation der einfach-molekularen silicium-organischen Grundverbindungen

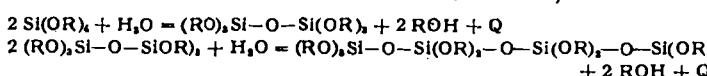
Organische Kieselsäure-Verbindungen

IX. Mitteilung

Von Doz. Dr. habil. LUISE HOLZAPFEL, aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem

Die Polymerisation niedrig molekulärer Si-organischer Grundverbindungen¹⁾ läßt sich durch Zusatz verschiedenartigster Stoffe^{2,3)} beeinflussen, so u. a. durch wasserentziehende Mittel zur Kondensationsbeschleunigung. Die kontrollierte Polymerisation soll zuerst Hyde⁴⁾ gelungen sein (vgl. auch^{5,6,7)}).

Der einfache Polymerisationsvorgang durch Verseifung eines Kieselsäure-Esters verläuft z. B. nach dem Schema⁸⁾



Hierbei ist es möglich, die Polymerisation zu lenken, indem man z. B. zu einem Ester (Si(OR)_4) wäßrigen Alkohol zugibt⁹⁾, wobei die Wassermenge so bemessen werden kann, daß je nachdem höhere oder niedere Polymerisationsstufen erreicht werden, wie z. B. von Konrad, Bächle und Signer¹⁰⁾ bei der Herstellung von Kieselsäureestern gezeigt wurde. Wenn eine Polymerisation stattfindet, ist die Verseifungs- und Kondensationsreaktion mit einer starken positiven Wärmetönung verbunden. Ob eine Polymerisation stattfindet, ist von der Art der Wasserzugabe abhängig, wenn z. B. mit Wasser verseift wird. An der starken Erwärmung des Reaktionsgemisches kann der Verlauf der Reaktion verfolgt werden. Es ist andererseits möglich, daß bei einer nicht sachgemäßen Wasserzugabe eine Flockung der Kieselsäure eintritt ohne Kondensation bzw. Polymerisation zu höheren polymeren Estern, was an der geringen Wärmeabgabe erkennbar wird (Bild 1).

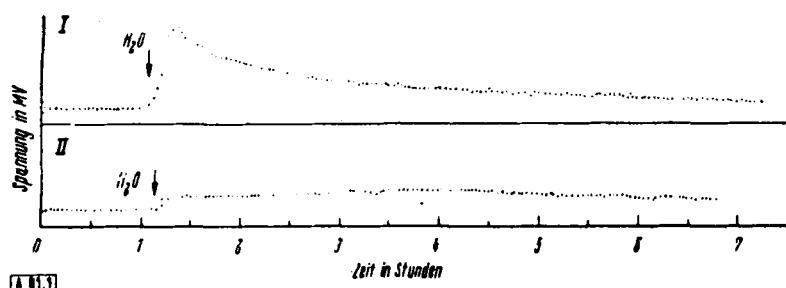


Bild 1
I. $\text{Si(C}_2\text{H}_5\text{O)}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit H_2O verseift und polymerisiert.
II. $\text{Si(C}_2\text{H}_5\text{O)}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit H_2O geflockt, nicht homogen, nicht polymerisiert.

¹⁾ Ladenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1029 [1873]; Liebigs Ann. Chem. 173, 151 [1874]; Khotinsky u. Sereginhoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2946 [1908]; Howard, W. Post u. Charles H. Hofrichter jr., J. org. Chemistry 5, 572 [1940]; F. St. Kipping u. L. L. Lloyd, chem. Soc. [London] 79, 1449 [1901]; K. A. Andrianow, O. T. Gribanova u. M. A. Kamenskaja, Russ. P. 53544 [1938]; Andrianow, K. A. C. R. (Doklad) Acad. Sci. U. R. S. S. 28 (N. S. 8) 66–69 [1940]; Hans Kaufmann, F. P. 684814 [1928]; W. C. Schumb u. D. Holloway, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2753 [1941]; W. C. Schumb u. C. M. Saffer jr., ebenda 63, 93 [1941].

²⁾ Brevet d'Invention Gr. 14.-Cl. Nr. 867, 507 [1941]; (Thomson-Houston); Nr. 878234 (Cerning Glass Werks) [1943].

³⁾ L. Holzapfel, Glastechn. Ber. 21, 14 [1943]; Kautschuk und Gummi 1, 89–93 [1948].

⁴⁾ Chem.-Arb. 67, 250 [1944].

⁵⁾ M. M. Kotov, J. anorg. Chem. XII 1435 [1939] russ.

⁶⁾ K. A. Andrianow, Patent SNK/CCR Nr. 55899 Kl. 39 b, 22 [1939].

⁷⁾ E. G. Rochow u. W. F. Gilham, J. Amer. Chem. Soc. 63, 798–800 [1941].

⁸⁾ Vgl. hierzu: Abegg, Anorg. Chemie III, [1909].

⁹⁾ D. R. P. Nr. 512716 (1927) I. G. Farbenindustrie; Kallnin, M. N. C. R. (Doklady) Bull. Acad. Sci. U. R. S. S. (N. S.) 18, 433–34 [1938].

¹⁰⁾ E. Konrad, Bächle, U. Signer, Ann. Chem. 474, 280 [1929].

Diese Flockungsprodukte sind im wesentlichen auf Grund zu schneller Verseifung und zu hoher örtlicher Konzentration der Kieselsäure bzw. des Wassers aus kolloidaler Kieselsäure entstanden, bei der, die OH-Gruppen enthaltende Kieselsäure infolge ihrer Unlöslichkeit im Ester, ausfällt und nur äußerst langsam zu reinem $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m$ weiter kondensiert. Dies kann an einer minimalen Wärmeabgabe in der Zeiteinheit verfolgt werden. Dagegen bleiben die partiell verseiften assoziierten Estermoleküle in Lösung und kondensieren sofort, erkenntlich an der Wärmetonung.

Diese Beobachtungen befinden sich keinesfalls im Gegensatz zu den Ergebnissen von P. A. Thiessen und O. Koerner¹¹⁾, wie es

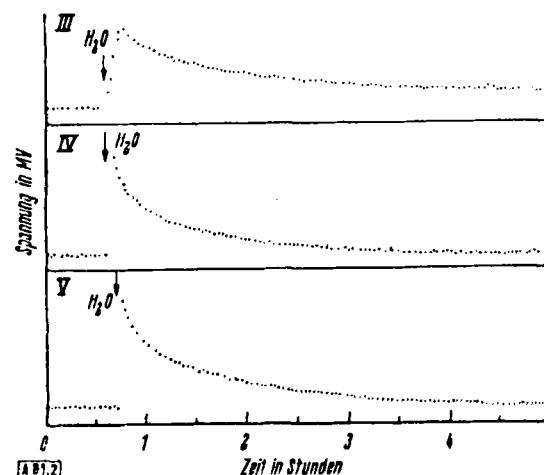


Bild 2
Siliciumester + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit H_2O verseift. III. $\text{Si(C}_2\text{H}_5\text{O)}_4$; IV. o-Silicoameisensäureäthylester; V. o-Silicopropionsäureäthylester.

vielleicht im ersten Augenblick erscheinen mag. Die Kurve II ist vielmehr eine ausgezeichnete Bestätigung dieser langsamen Fällung der SiO_2 -Hydrate. Andererseits ist die von den genannten Autoren erwähnte rasche Zersetzung mit H_2O nicht identisch mit der schnellen Wärmeentwicklung bei der Polymerisationsreaktion, da bei der letzteren keine SiO_2 -Hydratfällung erstrebt wurde, sondern der Kondensationsvorgang der partiell-substituierten Ester die Wärmeentwicklung bestimmte. Wenn also Thiessen und Koerner von einer Begünstigung der Entstehung grober Partikeln bei dem langsamen Fällungsvorgang des SiO_2 -Hydrates sprechen, so schließt dies in einem anders gelagerten Fall nicht die Bildung höherer Polykondensate aus. Es handelt sich hier eben um zwei ganz verschiedene nebeneinander laufende Vorgänge – die Verseifung und die Kondensation – wobei allein die Art der H_2O -Zugabe bei gegebener Temperatur über das entstehende Endprodukt entscheidet. Die verschiedenen Ester unterscheiden sich voneinander z. T. durch eine Induktionsperiode beim Verscifen, wie aus den Kurven III, IV und V ersichtlich ist (Bild 2).

Und zwar hat der reine Tetraäthylester eine Induktionsperiode gegenüber den substituierten Kieselsäure-Derivaten, wie

¹¹⁾ P. A. Thiessen u. O. Koerner, Z. anorg. allg. Chem. 182, 843 [1929].