

Nährmittel mit möglichst wenig Wasser auskommen, weil dieses ja später wieder verdampft werden muß und weil sich dadurch, vor allem bei stärkehaltigen Produkten, tiefgreifende Veränderungen in den Quellungserscheinungen ergeben. Es besteht also stets die Aufgabe, für das in Frage kommende Material und die Erhitzungsapparatur den jeweils richtigen Wasserzusatz bzw. Dampfmenge und die geeignete Temperatur herauszufinden. Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erschwert, daß diese vier Grundvarianten unter technischen Bedingungen zahlreiche weitere Untervarianten zulassen. Es ist daher verständlich, daß laboratoriumsmäßige Versuche an Fermentpräparaten und einfachen Modellsubstraten zwar unumgänglich notwendig sind, um die Eigenart des Fermentes und des betreffenden Substrates kennenzulernen, daß sie aber nur dazu dienen können, um die technischen Varianten auf ein erträgliches Maß zu beschneiden. Bei gequetschtem Hafer fanden wir beim Inaktivieren der Peroxydase die in Bild 5 wiedergegebenen Verhältnisse, wonach der

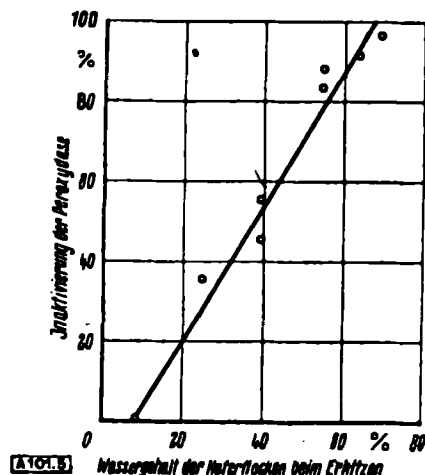


Bild 5  
Einfluß des Wasserzusatzes zu gequetschtem Hafer auf die Inaktivierung der Peroxydase

Wassergehalt des Materials mindestens 70% betragen mußte, um auf dem Wasserbad bei 100° eine vollständige Inaktivierung des Fermentes herbeizuführen. Durch geringe Säurezusätze können unter Umständen die Erhitzungsbedingungen milder gehalten werden.

Auf Grund der Erfahrung, daß eine bestimmte Wärmemenge einwirken und gleichzeitig eine Temperatur erreicht werden muß, die über der Koagulationstemperatur des betreffenden Fermenteiweißes liegen soll oder die eine Trennung von aktiver Gruppe und Trägerprotein herbeiführt, ist es verständlich, daß Erhitzungstemperatur und Erhitzungsdauer von entscheidendem Einfluß auf die Inaktivierung der Fermente sein müssen. Im allgemeinen

genügen verhältnismäßig kurze Erhitzungszeiten, bei Gemüse z. B. 30 bis 60 Sekunden (Bild 6).

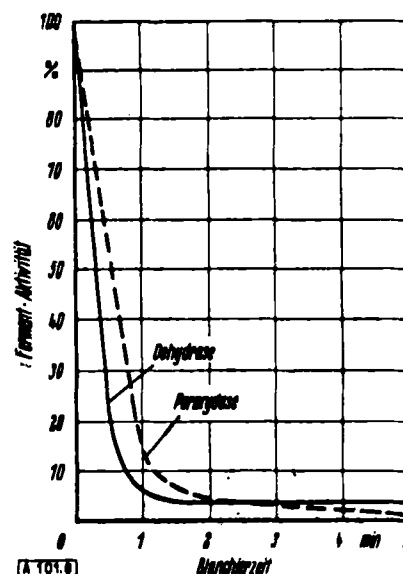


Bild 6  
Einfluß der Erhitzungszeit auf die Peroxydase und Dehydrase von Weißkohl (Inaktivierung im kochenden Wasser)

Auch bei Nährmitteln, die mit genügend Wasser versetzt worden sind, erzielt man schon mit kurzen Erhitzungszeiten eine schnelle Abtötung der Fermente, so daß unter Umständen schon Abtrocknung durch den Walzentrockner genügt. Bei der wesentlich kürzeren Trocknungs- und demgemäß Erhitzungsperiode im Sprühtrockner bleiben die Fermente weitgehend erhalten. Sind die Zeiten der Erhitzung zu kurz, so ist zu befürchten, daß eine Regeneration der Fermente auch bei Nährmitteln eintreten könnte, wie sie fast bei allen Gemüsearten beobachtet worden ist<sup>8,10,11</sup>) und schon vorher bei der Pasteurisierung von Milch bekannt war. Unsere daraufhin angestellten Versuche mit Sonnenblumenkernen und Haferflocken fielen jedoch negativ aus.

### Zusammenfassung

Die Weiterentwicklung der Lebensmittelindustrie verlangt die Aufnahme der Erfahrung und Gesichtspunkte der technischen Biochemie. Am Beispiel der Beeinflussung der Haltbarkeit von Nährmitteln wird gezeigt, daß dadurch einerseits eine bessere und sicherere Fabrikation ermöglicht wird und daß andererseits eine biochemische Überprüfung mancher Fabrikationszweige Lücken in der Erkenntnis der Biochemie offenbart, die den Ausgangspunkt neuartiger Untersuchungen auf dem Fermentgebiet bilden müssen.

Eingeg. am 8. März 1948. [A 101].

## Grundreaktionen der Phenolharz-Bildung

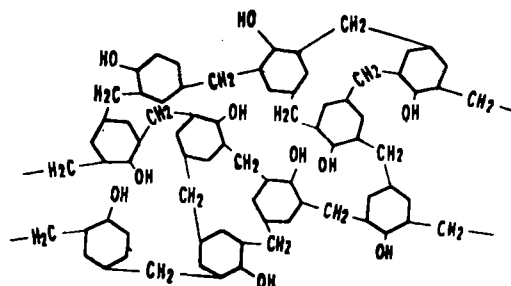
Von Dr. K. HULTZSCH, Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich<sup>o</sup>).

### Bildung und Aufbau technischer Phenolharze

Die technischen Phenolharze werden bekanntlich durch Kondensation von Phenol-Verbindungen mit Aldehyden hergestellt, wobei hauptsächlich Phenol selbst oder technische Kresol-Gemische, sowie der einfachste und reaktionsfähigste Aldehyd, der Formaldehyd, Verwendung finden. Technologisch unterscheidet man zwischen Harzen, die mit Hilfe von Säuren als Kondensationsmittel hergestellt sind, und solchen, bei denen als Katalysatoren basisch wirkende Stoffe herangezogen werden. In der Regel sind die sauer kondensierten Harze nicht härtend, d. h. sie erleiden beim Erhitzen auf Temperaturen bis zu etwa 200° keine nennenswerten Veränderungen ihrer physikalischen Eigenschaften, vor allem der Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Dagegen können die unter Alkali-Zusatz hergestellten Harze wegen ihres Gehaltes an besonders reaktionsfähigen Gruppen unter bestimmten Bedingungen weiterkondensieren; sie sind also härthar oder — wenn die Herstellungsweise nicht vorsichtig genug war — u. U. auch schon mehr oder weniger gehärtet. Ganz streng gilt diese Regel allerdings nicht, da auch noch die Menge des ein-kondensierten Formaldehyds und andere Faktoren eine Rolle spielen.

Man hat sich bislang die Phenolharz-Bildung ganz einfach so vorgestellt, daß die einzelnen Phenolkerne mit Hilfe des Formal-

dehyds unter Wasserabspaltung durch Methylen-Brücken verknüpft werden<sup>1)</sup>, eine Annahme, der eine Strukturformel der nachstehenden Art (1) ihre Entstehung verdankt<sup>2)</sup>.



Diese Vorstellungsweise trifft aber nach neueren Untersuchungen<sup>3)</sup> nur für Harze zu, die bei Verwendung genügender

<sup>o</sup>) Vorgetragen am 12. Dezember 1947 im organisch-chemischen Colloquium der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz. Zugleich XII. Mittlg. der „Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehydharze“. XI. Mittlg. K. Hultsch, Kunststoffe 37, 205 [1947].

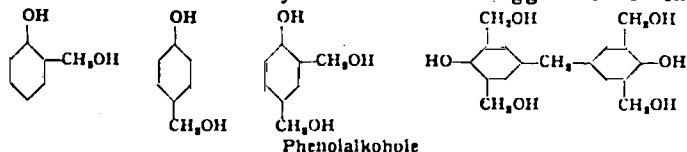
<sup>1)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 613 [1928]; dieselben: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 75; dieselben: Hochpolymere Chemie, Bd. II: Die hochpolymeren Verbindungen, Leipzig 1940, S. 199.

<sup>2)</sup> K. Raschig, Kunststoffe 28, 2 [1938]; E. Dreher, Zur Chemie der Kunststoffe, 2. Aufl. München-Berlin 1941.

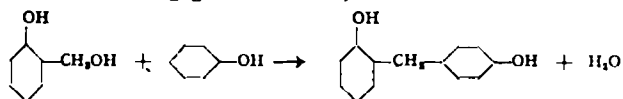
<sup>3)</sup> K. Hultsch, Kunststoffe 37, 205 [1947].

Formaldehydmengen unter dem Einfluß starker Säuren kondensiert bzw. gehärtet wurden. In den meisten Fällen jedoch muß sie insofern abgeändert werden, als zu den Methylen-Brücken auch noch andere Bindungselemente treten können.

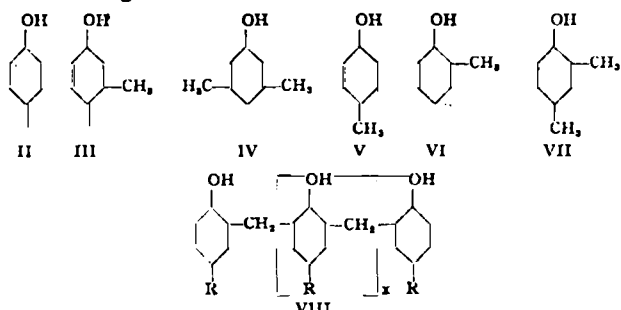
Als Zwischenprodukte auf dem Wege zu obiger Struktur sah man die Phenolalkohole an, die, wie Lederer<sup>4)</sup> und Manasse<sup>5)</sup> schon vor langer Zeit gefunden hatten, durch gegenseitige Addition von Phenol und Formaldehyd in alkalischer Lösung gebildet werden.



Dadurch, daß Phenolalkohole tatsächlich leicht unter Wasserabspaltung gemäß nachstehender Gleichung reagieren, schien eine hinreichende Erklärung für eine Harzbildung im Sinne der Strukturformel I gegeben zu sein<sup>6)</sup>.



Erfahrungsgemäß reagieren die Phenole in den beiden ortho-Stellungen und in der para-Stellung zum phenolischen Hydroxyl mit Formaldehyd. Daraus ergibt sich, daß Phenole, bei denen alle diese drei reaktiven Stellen frei zur Verfügung stehen, für die Phenolharz-Bildung trifunktionell wirken und deshalb vernetzte Produkte liefern können. Solche Phenole sind z. B. das Phenol selbst (II), das m-Kresol (III) und das symm.-m-Xylenol (IV). Sobald dagegen, wie beim p- oder beim o-Kresol (V bzw. VI), eine dieser Stellen durch einen Substituenten besetzt ist und deshalb für die Kondensation wegfällt, können nur mehr linear gebaute, unvernetzte Harze etwa von der allgemeinen Formulierung VIII entstehen, die demnach nicht wie Gebilde von der Art der Formel I völlig unlöslich und unschmelzbar sind.



Allerdings weisen Produkte von der allgemeinen Formel VIII nicht die für Fadenmolekeln kennzeichnenden Eigenschaften, z. B. eine besondere Elastizität auf. Dies hat seine Ursache wohl darin, daß der Charakter der Kondensate ausgesprochen cyclisch ist, da ja nur ganz kurze, durch den Formaldehyd gelieferte aliphatische Brückenbindungen vorhanden sind, die sich gegenüber den starren Phenol-Kernen gar nicht auswirken können. Dazu kommt, daß die Molekeln derartiger Harze sehr wahrscheinlich stark verkümmert und keineswegs gestreckt sind<sup>7)</sup>.

Bei Phenolen, die wie das asymm.-m-Xylenol (VII) nur mehr eine der Reaktionsstellen frei verfügbar haben, liegt natürlich keine Möglichkeit der Phenolharz-Bildung im technischen Sinne mehr vor. Sie haben sich aber für das Studium der verschiedenen Harzbildungsreaktionen ausgezeichnet bewährt, da sie durch die Ausschaltung der anderen Reaktionsstellen einfachere und übersichtlichere Reaktionsverhältnisse boten.

Mit Hilfe solcher Modellverbindungen haben vor wenigen Jahren H. v. Euler<sup>8)</sup>, A. Zinke<sup>9)</sup>, K. Hultsch<sup>10)</sup> und ihre Mitar-

beiter die verschiedenen, von Phenolalkoholen ausgehenden Härtingsreaktionen studiert und sie in eine Reihe von Einzelreaktionen zerlegt. Es hat sich dabei ein höchst interessantes, aber auch zunächst etwas verwirrendes Bild ergeben. In ihrer Gesamtheit wichen sie jedenfalls erheblich von dem einfachen Bild ab, das man sich bis dorthin vom Aufbau der Phenolharze gemacht hatte (I). Deshalb wurde die Übertragung solcher Anschauungen auf technische Phenolharze von mancher Seite auch nur zögernd anerkannt. Es soll hier davon abgesehen werden, alle diese Härtingsreaktionen, die in zahlreichen Veröffentlichungen<sup>8,9,10)</sup> beschrieben sind, eingehend zu erörtern. Vielmehr soll versucht werden zu zeigen, auf welche doch verhältnismäßig recht einfachen Grundreaktionen die Phenolharz-Bildung und damit auch die erwähnten verschiedenen Härtingsreaktionen letzten Endes zurückzuführen sind.

Bei allen Arten von Phenolharzen sind die Benzolkkerne durch Brückenbindungen miteinander verknüpft, nur daß nicht immer, wie bei den allgemeinen Formeln I und VIII angenommen, Methylen-Brücken das einzige Bindungselement darstellen. Von dem Verhältnis, in dem sich Kerne und Bindungen durchschnittlich zueinander befinden, wird der physikalische Charakter der Harze weitgehend beeinflusst. Beträgt nämlich die Anzahl der Bindungen, die durchschnittlich auf einen Kern treffen, weniger als etwa 0,9–1,0, wie das z. B. auch bei VIII der Fall ist, so haben wir es in der Regel mit löslichen Produkten zu tun, bei denen wir zwischen den nichthärtenden Novolaken und den eigenhärtenden Resolen unterscheiden. Übersteigt dagegen, wie bei I, die durchschnittliche Anzahl der Bindungen diejenige der Kerne, so liegen meist unlösliche und unschmelzbare Harze, sogenannte Resite, vor. Den Übergang zwischen Resolen und Resiten nennen wir den Resitol-Zustand, in dem die Harze zwar nicht mehr völlig löslich und schmelzbar, aber doch immerhin noch quellbar und thermoplastisch sind. Hier dürften sich die durchschnittlichen Mengen von Bindungen und Phenolkernen die Waage halten. Ganz streng gilt diese Regel allerdings nicht, da außer der Durchschnittszahl von Bindungen auch noch andere Faktoren, vor allem die Molekelgröße, sowie die in den Phenol-Kernen vorhandenen Substituenten die Löslichkeit und Schmelzbarkeit beeinflussen.

Die Härtung eines Phenolharzes besteht grundsätzlich darin, daß die Anzahl der Bindungen zwischen den Phenol-Kernen vermehrt wird, und zwar bei den technisch wichtigen Resiten so weit, daß schließlich im Durchschnitt mehr als eine Bindung auf den Phenol-Kern trifft. Schon daraus geht hervor, daß Phenole, die nur zwei reaktionsfähige Kernwasserstoffatome im Ring aufweisen, ohne Zumischen von einem gewissen Anteil trifunktioneller Phenole nicht bis zur Resitstufe erhärten können.

Bei den Resolen liegt — bildlich gesprochen — das Baumaterial für den Einbau der Brückenbindungen bereits vorgebildet im Harz vor, und zwar in Form von labilen Gruppen, die beim Erhitzen oder bei Säurezusatz u. U. schon in der Kälte in Bindungen übergehen. Allerdings gibt es auch noch eine andere Art von härtparen Produkten, bei denen das Material für den Brückeneinbau nicht aus dem Harz selbst stammt, sondern ähnlich wie der Schwefel bei der Kautschukvulkanisation nur zugemischt wird. Man kann z. B. die an sich nicht selbsthärtenden Novolake, die also weniger als eine Bindung pro Phenol-Kern aufweisen, dadurch in Resite überführen, daß man durch geeignete Reaktionen die Anzahl der Bindungen im Harz nachträglich noch vermehrt, wodurch dann die Vernetzung stattfindet. Eine derartige Umsetzung ist z. B. die Reaktion mit Hexamethylentetramin, die beim gemeinsamen Erhitzen der Komponenten leicht und schnell eintritt. Demgemäß hat also auch eine Mischung von Novolak mit Hexamethylentetramin als härtpares Produkt zu gelten.

Die vorliegenden Betrachtungen sollen indessen auf die echten Resole beschränkt bleiben, also auf solche Phenolharze, welche die künftigen Bindungen in Form von angelagertem Formaldehyd bereits latent enthalten und welche durch vorsichtige alkalische Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd gebildet werden. Die härtparen Gruppen derartiger Harze gehen nun bei der Härtung entweder gleich in die praktisch beständige Methylen-Bindung  $-\text{CH}_2-$  oder auch in die Dimethylenäther-Bindung  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-$  über. Letztere ist allerdings thermisch viel weniger stabil als die Methylen-Bindung und kann deshalb bei weiterem Temperaturanstieg nochmals Umwandlungsreaktionen erleiden und dabei in wiederum andere Bindungsarten übergehen.

<sup>4)</sup> L. Lederer, J. prakt. Chem. (2) 50, 223 [1894]; AP. 563 786.

<sup>5)</sup> O. Manasse, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2409 [1894]; 35, 3844 [1902]; DRP. 85 588 (Bayer & Co.).

<sup>6)</sup> M. Koebner, diese Ztschr. 46, 251 [1933].

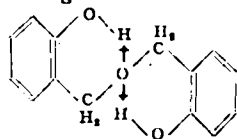
<sup>7)</sup> R. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig 1934, S. 122 u. 168.

<sup>8)</sup> H. v. Euler u. Mitarb., Ark. Kem., Mineral. Geol. 13 [1939] Ser. B. Nr. 12; 14 [1940/41] Ser. A. Nr. 10 u. 14; Ser. B. Nr. 9, 23, 24, 25 u. 30; 15 [1941] Ser. A. Nr. 2, 7, 10 u. 11; Ser. B. Nr. 9, 10 u. 11; Svensk kem. Tidskr. 53, 5 [1941]; diese Ztschr. 54, 458 [1941].

<sup>9)</sup> A. Zinke u. Mitarb., J. prakt. Chem. (2) 162, 126; 153, 327 [1939]; 158, 245 [1941]. Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 205, 541, 841, 1729 [1941]; 75, 151 [1942]; 76, 75 [1943]; 77, 264 [1944]; Wiener Chemiker Ztg. 47, 151 [1944].

<sup>10)</sup> K. Hultsch, J. prakt. Chem. (2) 158, 275; 159, 155, 180 [1941]; Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 898, 1533, 1539 [1941]; 75, 106, 363 (mit G. Schiemann) [1942]; Kunststoffe 32, 69 [1942]; 37, 43, 205 [1947]; 38, 65 [1948].

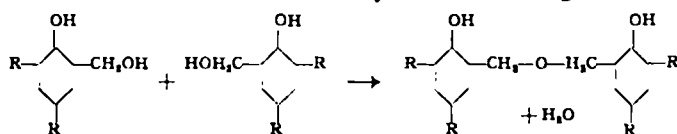
Die Dimethylenäther-Bindung hat also in gewissem Sinne noch härtbaren Charakter. Daß sie, soweit sie orthoständig ist, dennoch in einem weiten Temperaturbereich teilweise als solche beständig ist und deshalb auch in gehärteten Phenolharzen in mehr oder minder hohem Maße vorkommt, ist auf das Vorhandensein von Proton-Brücken zurückzuführen. Diese sind z. B. an der schlechten Alkalilöslichkeit derartiger Harze zu erkennen und wurden neuerdings auch von englischen Forschern<sup>11)</sup> durch Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen.



Proton-Brücken bei o,o'-Dioxydibenzyläthern

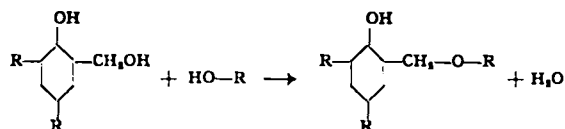
### Härtungsreaktionen der Phenolalkohole

Die härtbaren Grundsubstanzen der Resole sind vor allem die Phenolalkohole. Diese können natürlich, wie oben gezeigt, auch mehrere Methylol-Gruppen im Phenol-Kern enthalten (Phenolpolyalkohole), wie auch mehrkernige Phenole methylolhaltig sein können (Polyphenol-polyalkohole). Die Phenolalkohole zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine Reihe von Reaktionen überraschend leicht eingehen, wodurch sie sich z. B. weitgehend vom Benzylalkohol selbst unterscheiden. So kondensieren sie schon unter milden Bedingungen beim Erwärmen oder auch bei Zusatz von wasserabspaltenden Verbindungen schnell mit einer ganzen Reihe von Stoffen, im einfachsten Fall eben mit Phenol selbst. Weiter spalten sie überraschend leicht untereinander Wasser ab und gehen dabei in Dioxydibenzyläther<sup>12)</sup> über, deren Kennzeichen die erwähnte Dimethylenäther-Bindung ist.



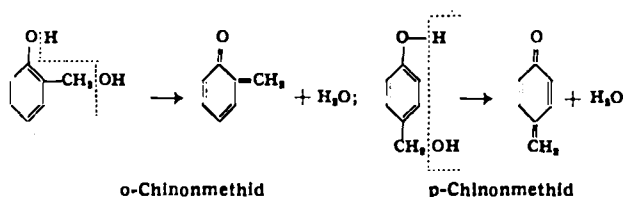
Bildung von Dioxydibenzyläthern

Auch mit anderen Alkoholen tritt eine Verätherung ohne Katalysatoren schon um 100° oder noch darunter ein<sup>13)</sup> und ebenso leicht erfolgt die Umwandlung der Methylol-Gruppen in andere Derivate.



Bildung von Oxybenzylalkyläthern

Unter gewissen Bedingungen spalten die Phenolalkohole im umgekehrten Sinne ihrer Bildungsweise auch wieder den Formaldehyd ab<sup>14)</sup>. Eine der interessantesten Reaktionen der Phenolalkohole ist indessen die intramolekulare Wasserabspaltung zu den Chinonmethiden, die sowohl bei ortho- als auch bei para-Phenolalkoholen durch Erhitzen eintritt<sup>15,16)</sup>.



Einige wichtige Reaktionen der Chinonmethide waren durch

<sup>11)</sup> H. W. Thompson, J. Chem. Soc. 1947, 293; R. E. Richards u. H. W. Thompson, J. Chem. Soc. 1947, 1260; H. S. Lilley u. D. W. J. Osmond, XI. Chemiker-Kongreß in London, Juli 1947.

<sup>12)</sup> K. Auwers u. F. A. Traun, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3309 [1899]; K. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 356, 124 [1907]; A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. (2) 162, 126 [1939]; E. Adler u. Mitarb., Ark. Kem., Mineral. Geol. 14 Ser. B Nr. 23 u. 24 [1941]; K. Hultsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 898 [1941]; J. prakt. Chem. (2) 159, 155 [1941].

<sup>13)</sup> K. Auwers u. F. Baum, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2329 [1896]; A. Greth, diese Ztschr. 51, 719 [1938].

<sup>14)</sup> H. v. Euler u. Mitarb., Ark. Kem., Mineral. Geol. 14 Ser. A Nr. 14; 16 Ser. A Nr. 11 [1941].

<sup>15)</sup> K. Hultsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 898, 1533 [1941]; J. prakt. Chem. (2) 159, 155, 180 [1941].

<sup>16)</sup> H. v. Euler u. Mitarb., Ark. Kem., Mineral. Geol. 14, Ser. A Nr. 14; 16, Ser. A Nr. 7 u. 10 [1941]; 16 Ser. A Nr. 11 [1942]; 16 Ser. A Nr. 11 [1943]; 18 Ser. A Nr. 7 [1944].

Arbeiten von Auwers<sup>17)</sup>, Th. Zinke<sup>18)</sup> und Fries<sup>19)</sup> bereits bekannt. Die von diesen Autoren als einfache Chinonmethide bezeichneten Substanzen haben aber nach Pummerer<sup>20)</sup> nicht den entsprechenden Oxydationswert, sondern sind als Dehydrophenole oder als polymere Chinonmethide anzusprechen. Aus den eigenen Versuchen<sup>18)</sup> ergab sich, daß die Chinonmethide innerhalb der Phenolharzhärtung die Rolle von äußerst reaktionsfähigen Zwischenprodukten spielen, da sie einer ganzen Reihe von Additions- und Oxydo-Reduktionsvorgängen zugrunde liegen. Darüber hinaus läßt sich aber heute, nach weiteren Überlegungen, sogar behaupten, daß die Chinonmethide nicht nur eine sich lediglich in einem bestimmten Temperaturbereich ergebende Erscheinungsform bei den von den Phenolalkoholen ihren Ausgang nehmenden Hitzehärtungsreaktionen sind, sondern daß sie vielmehr überhaupt bei jeglichem Vorgang der Phenolharz-Bildung die Hauptrolle spielen<sup>20)</sup>. In kurzen Zügen sei herausgestellt, wie es zur Bildung der Chinonmethide kommt, worin ihre Eigenart besteht, und wie sie ganz allgemein weiterreagieren.

### Bildung von Chinonmethiden aus Phenol und Formaldehyd

Sowohl die Anlagerung von Formaldehyd an Phenole als auch die Härtung der Phenolalkohole fordert eine freie phenolische Hydroxyl-Gruppe in ortho- oder para-Stellung zu einem Kern-Wasserstoffatom bzw. einer Methylol-Gruppe. An einen Phenol-ester oder Phenoläther kann man in alkalischer Lösung keine Methylol-Gruppen anlagern, wie andererseits die Methylol-Gruppen von nachträglich im phenolischen Hydroxyl veresterten oder verätherten Phenolalkoholen wesentlich reaktionsträger sind als die mit freiem Hydroxyl<sup>21)</sup>. Einige charakteristische Reaktionen der Phenolalkohole treten überhaupt nicht mehr ein, sobald das Wasserstoffatom des phenolischen Hydroxyls durch ein Radikal ersetzt ist. Zweifellos spielt also die phenolische Hydroxyl-Gruppe eine besondere Rolle sowohl für die Formaldehyd-Anlagerung als auch für die außerordentliche Labilität der einmal gebildeten Phenolalkohole. Zweckmäßig betrachtet man deshalb das phenolische Hydroxyl zusammen mit dem Benzolkern und der Methylol-Gruppe als ein gemeinsam reagierendes System, allerdings unter der Voraussetzung, daß das phenolische Hydroxyl und die Methylol-Gruppe in ortho- oder para-Stellung zueinander stehen. Theoretisch läßt sich dies in kurzen Zügen folgendermaßen begründen:

Benzol selbst stellt wegen der ausgeglichenen Verteilung seiner Elektronenladungen ein verhältnismäßig stabiles Gebilde dar. Um am Benzolkern Reaktionen vorzunehmen, bedarf es meist einer erheblichen Aktivierung durch Zufuhr äußerer Energie oder einer Beteiligung von Katalysatoren, oder aber es muß eine Störung des Ladungsgleichgewichtes durch eingebaute Substituenten gegeben sein. Unter diesen haben sogenannte „Schlüsselatome“ wie Halogen, Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoff eine besonders auflockernde Wirkung. Beim Phenol, in dem also OH der Substituent und Sauerstoff das Schlüsselatome ist, wird ein Elektronenpaar des letzteren in das aromatische System teilweise mit einbezogen. Hierdurch wird einerseits die Bindung zwischen Sauerstoffatom und Proton gelockert, worauf auch der schwache Säurecharakter der Phenole beruht. Andererseits wird durch die nunmehr auftretende Unsymmetrie in der Elektronenverteilung die Angreifbarkeit des Kernes im Vergleich zum Benzol erheblich gesteigert. Dagegen ist bei Phenoläthern und -estern das Sauerstoffatom auch von seiten des Restes R bzw. -CO-R beansprucht, wodurch sich natürlich sein Einfluß auf den Kern bereits wieder vermindert.

Durch Induktion erstreckt sich nun die Wirkung des Sauerstoff-Schlüsselatomes über die ganze Phenolmolekel, und zwar aus Gründen, die hier im einzelnen nicht näher erörtert werden sollen, eben auf die ortho- und para-Stellen<sup>22)</sup>. Auch dort werden die Wasserstoffatome „acidifiziert“, d. h. beweglich gemacht. Es gibt also im Phenol vier besonders bewegliche Wasserstoffatome, die natürlich insoweit ausfallen, als etwa eines oder auch mehrere

<sup>17)</sup> K. Auwers u. Mitarb., z. B. Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2329 [1896]; 30, 753 [1897]; 32, 3309, 3373, 3381 [1899]; 38, 3302 [1905]; 39, 3160 [1906]; 40, 2524 [1907]; Liebigs Ann. Chem. 301, 266; 302, 76, 99, 107, 131 [1898].

<sup>18)</sup> Zusammenge stellt in der Biographie, Ber. dtsh. chem. Ges. 62 A, 17 [1929].

<sup>19)</sup> K. Fries u. E. Brandes, Liebigs Ann. Chem. 542, 48 [1939].

<sup>20)</sup> R. Pummerer u. E. Cherbuliez, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1392 [1919] ff.

<sup>21)</sup> Eine ähnliche Auffassung, die sich allerdings noch nicht auf die Phenolharzchemie bezog, wurde von Th. Zinke, Liebigs Ann. Chem. 320, 145 [1902] und K. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3160 [1906] bereits geäußert.

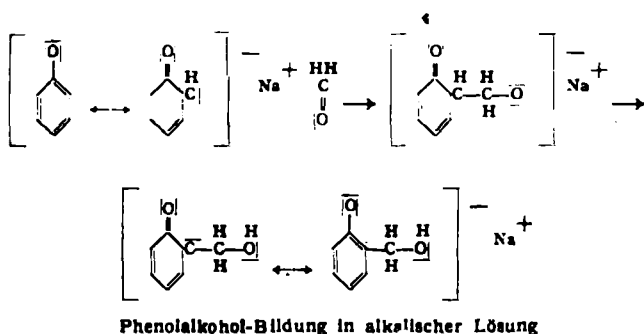
<sup>22)</sup> A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. (2) 162, 126 [1939]; H. v. Euler u. Mitarb., Ark. Kem., Mineral. Geol. 14 Ser. A Nr. 14; 16 Ser. B Nr. 9 [1941]; S. Kyrning, Ark. Kem., Mineral. Geol. 16 Ser. B Nr. 11 [1941]; K. Hultsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 106 [1942].

<sup>23)</sup> Näheres z. B. bei B. Eistert: Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938.

davon durch Radikale ersetzt sind. Übrigens beeinflusst auch die Anwesenheit weiterer Substituenten im Phenol-Kern die Beweglichkeit der Wasserstoffatome erheblich, und zwar je nach Art und Stellung im positiven oder negativen Sinne.

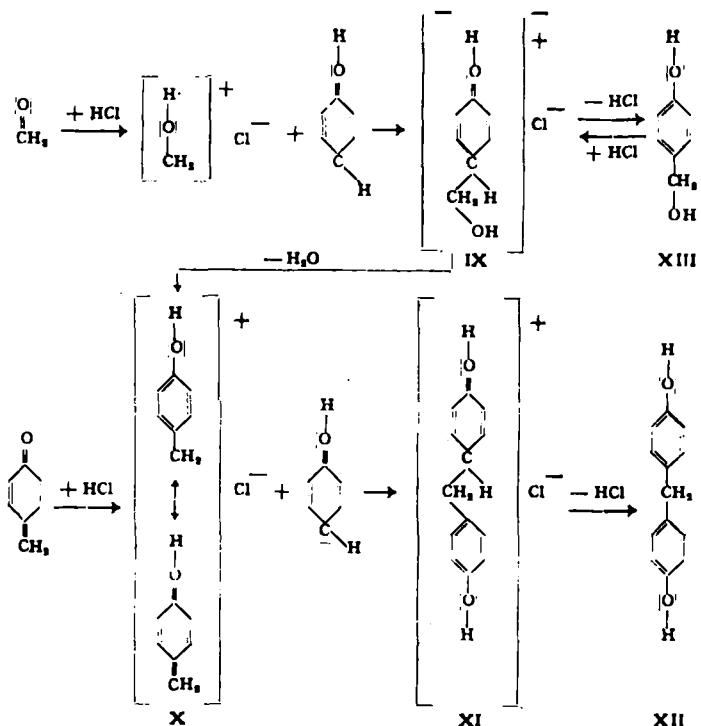
Aus den angedeuteten Gründen stellen die Phenol-Derivate recht reaktionsfähige Substanzen dar. Nicht minder gilt dies aber auch von den Aldehyden, vor allem von dem einfachsten Aldehyd, dem Formaldehyd, dessen Sauerstoffatom wegen der beiden einsamen Elektronenpaare und der verhältnismäßig geringen Beanspruchung lediglich durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe sehr additionsfreudig ist. So ist es nur natürlich, daß Phenol und Formaldehyd leicht zusammentreten.

Durch Zusatz von Alkalien vollzieht sich diese Addition schon bei Zimmertemperatur. Zweifellos handelt es sich hier um eine Aldolbildung, wenngleich auch schon eine andere Auffassung<sup>23)</sup> vertreten wurde. Der basische Katalysator erleichtert hierbei die Aufrichtung der Carbonyl-Doppelbindung des Aldehyds und entzieht vor allem dem Phenol ein Proton. Dadurch, daß dann das Phenol an die Carbonyl-Doppelbindung herantritt, erfolgt die Bildung von Phenolalkoholen, die man etwa folgendermaßen formulieren kann:



Unter der Einwirkung von Säuren dagegen bilden sich aus Phenol und Formaldehyd normalerweise keine Phenolalkohole. Hier tritt vielmehr nach gelindem Erwärmen in exothermer Reaktion gleich Kondensation zu Dioxydiphenylmethan-Verbindungen bzw. Novolaken ein. Nur in einigen wenigen Fällen wurden auch in saurer Lösung Phenolalkohole spurenweise nachgewiesen<sup>24)</sup> oder bei Anwesenheit von negativierenden Substituenten im Phenol-Kern sogar präparativ erhalten<sup>25)</sup>. Dieser Umstand hat zu der Annahme Anlaß gegeben, daß auch bei der durch Säuren bewirkten Phenolharz-Bildung primär Phenolalkohole entstünden, die nur sehr schnell weiterreagieren würden und deshalb in der Regel nicht als solche gefaßt werden könnten. Genaue läßt sich die Säurekondensation heute wohl derart darstellen, daß Phenol und Formaldehyd durch Säureeinwirkung unter Wasserabspaltung unmittelbar ein Chinonmethid-Zwischenprodukt (X) ergeben, das dann in entsprechender Weise gleich weiterreagiert.

Das Kondensationsmittel, in diesem Fall  $\text{HCl}$ , beteiligt sich selbst am Vorgang, indem es sich zuerst an den Formaldehyd anlagert. Das so gebildete Kation vereinigt sich nun mit dem hier in der Oxoniumform aufgezeichneten Phenol zu einer Zwischenverbindung IX, die sofort unter Wasserabspaltung in das sich von dem Chinonmethid ableitende mesomere Kation X übergeht. Dieses addiert nun seinerseits wieder in gleicher Weise wie oben der Formaldehyd eine Phenolmolekel oder auch schon einen größeren Phenolharzkomplex. Bei der jetzt gebildeten Verbindung XI ist im Gegensatz zu IX aber keine Intramolekulare Wasserabspaltung möglich, so daß nach Wiederabspaltung von  $\text{HCl}$  das Dioxydiphenylmethan XII bzw. ein um ein Chinonmethid vergrößertes Phenolharzteilchen entsteht. Durch Hydrolyse kann natürlich unter besonderen Verhältnissen die Zwischenverbindung IX in den Phenolalkohol XIII übergehen, woraus sich das



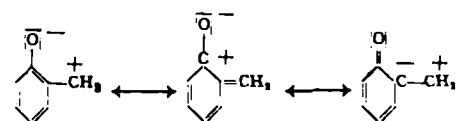
Kondensation von Phenol mit Formaldehyd bzw. Phenolalkohol mittels  $\text{HCl}$ .

gelegentlich beobachtete Vorkommen von Phenolalkoholen auch bei der Säurekondensation erklären läßt. Andererseits stellt die Umkehrung des letztgenannten Vorganges die Grundreaktion der Säurehärtung von Phenolharzen<sup>2)</sup> dar, die von der vorgebildeten Phenolalkohol-Form ihren Ausgang nimmt.

Die mit den Grundstoffen Phenol und Formaldehyd durchgeführte Säurekondensation verläuft demnach normalerweise nicht, wie man bisher vielfach annahm, über die Phenolalkohole selbst, sondern – um einen von *Eisterl*<sup>23)</sup> für derartige Fälle gebrauchten Satz zu wählen – an der Phenolalkoholstufe vorbei. Bei der Resolbildung, d. h. bei der Einleitung der Harzbildung in alkalischem Medium, entstehen dagegen tatsächlich zuerst Phenolalkohole, die dann erst sekundär mittels Wärmezufuhr oder Säurezusatz wieder in die Chinonmethide übergeführt werden müssen. Von diesen nehmen in beiden Fällen die weiteren Harzbildungsreaktionen ihren Fortgang.

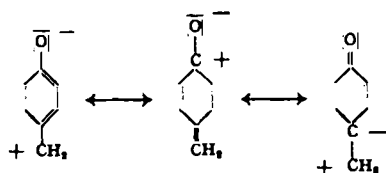
### Eigenart und Reaktionsweise der Chinonmethide

Diese wichtige Rolle der Chinonmethide zwingt zu der Überlegung, was man sich unter ihnen eigentlich vorzustellen hat. Vergleicht man die hier gezeigte Gegenüberstellung von Formaldehyd und Chinonmethiden, so bestehen die Chinonmethide gewissermaßen aus einem Formaldehyd mit eingeschobenem Chinon-Kern. Dieser erhöht die Additionsfähigkeit der Chinonmethide gegenüber dem ohnedies schon höchst reaktionsbereiten Formaldehyd weiter, und zwar so stark, daß die Chinonmethide in monomerer Form bisher überhaupt noch nicht gefaßt werden konnten. Sie haben vielmehr das Bestreben, sich sofort durch Addition geeigneter Komponenten zu stabilisieren. Man könnte beinahe daran denken, daß man es bei den Chinonmethiden mit Diradikalen zu tun hat, doch läßt sich aus magnetischen Messungen, die *Eugen Müller* und *F. Seel*<sup>26)</sup> an ähnlichen Substanzen durchgeführt haben, schließen, daß die Chinonmethide sehr wahrscheinlich keine Diradikale sind. Man kennzeichnet sie deshalb wohl richtiger als mesomere Zwitterionen mit folgenden Grenzformeln.



<sup>23)</sup> L. Clausen, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 3316 [1886]; Liebigs Ann. Chem. 237, 261 [1887]; vgl. auch A. Claus u. E. Traimer, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 3010 [1886]; H. v. Euler, diese Ztschr. 64, 458 [1941]; H. v. Euler u. S. v. Kispécy, Z. physikal. Chem. (A) 189, 115 [1941]; H. v. Euler u. H. Nyström, J. prakt. Chem. (2) 169, 121 [1941].  
<sup>24)</sup> A. Wanschmidt, Chem. Zbl. 1938, II, 189; H. v. Euler u. S. v. Kispécy, Z. physikal. Chem. (A) 189, 114 [1941].  
<sup>25)</sup> R. Stoermer u. K. Behn, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2455 [1901]; DRP. 136680; Chem. Zbl. 1902, II, 1439; J. B. Fishmann, J. Amer. chem. Soc. 42, 2288 [1920].

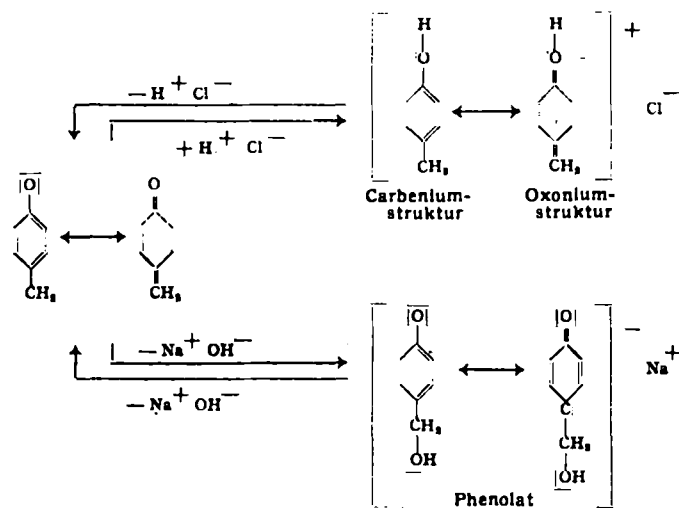
<sup>26)</sup> E. Müller u. E. Hertel, Liebigs Ann. Chem. 555, 157 [1944]; F. Seel, Naturwiss. 33, 60 [1946].



Mesomere Grenzformeln der o- und p-Chinonmethide

Gerade die Chinonmethide sind zweifellos sehr schöne Beispiele dafür, wie aus einem zwischen diesen Grenzformeln liegenden Grundzustand heraus durch Anregung von außen her energiereichere, sich der einen oder anderen Grenzformel nähernde Reaktionszustände ausbilden, die zu einer Stabilisierung durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen drängen. Wenngleich also gerade die obige Schreibart der tatsächlichen Reaktionsweise der Chinonmethide vielleicht am nächsten kommt, so können doch die für sie bisher gebrauchten chinoiden Strukturformeln ebenfalls beibehalten werden, da auch sie mit ihrer Häufung von konjugierten Doppelbindungen sowohl die Reaktionsfreudigkeit als auch die zu erwartende Reaktionsweise gut erkennen lassen.

Eine Form der Anregung von Chinonmethiden ist zweifellos ihr in Gegenwart von H- oder OH-Ionen vorübergehend eintretender Übergang in den Ionenzustand und die Reaktion in dieser Form. Durch Aufnahme von Protonen ergeben sich so Kationen, die wiederum die phenolische Hydroxyl-Gruppe aufweisen, wohingegen Basen durch Hydroxylionen-Addition an die Methylengruppe zum Phenolalkohol bzw. dessen Phenolat führen. Diese Salzbildung der Chinonmethide erklärt auch die Kondensationswirkung von Säure- oder Basenzusätzen bei der Phenol-Formaldehyd-Kondensation.



Salzbildung der Chinonmethide

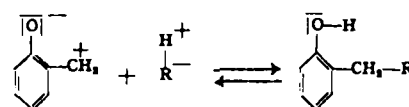
In der Wärme werden nicht nur durch intramolekulare Wasserabspaltung aus Phenolalkoholen Chinonmethide gebildet, sondern diese erfahren gleichzeitig dabei – auch in Abwesenheit von Säuren oder Basen – eine derartige Aktivierung, daß sie eine ganze Reihe von Additionsreaktionen eingehen, durch die eine Stabilisierung eintritt. Diese Reaktionen, die fast alle innerhalb der Phenolharz-Chemie in mehr oder minder ausgedehntem Maße eine praktische Rolle spielen, lassen sich in 4 Gruppen aufteilen:

1. Anlagerung von Verbindungen mit einem aciden Wasserstoffatom
2. Oxydo-Reduktionsvorgänge,
3. Anlagerung von ungesättigten Verbindungen,
4. Dimerisationsreaktionen.

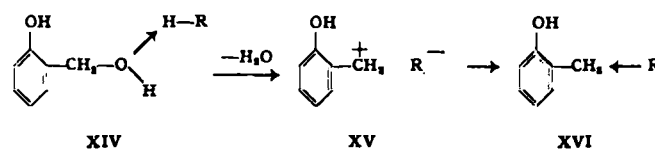
In all diesen Fällen werden zweifellos nicht nur die Chinonmethid-Teilchen, sondern auch die anzulagernden Verbindungen durch die Wärmezufuhr aktiviert. Beispielsweise findet die Addition von ungesättigten Verbindungen erst bei Temperaturen von etwa über 150° statt<sup>27)</sup>, ein Umstand, der gewiß nicht auf eine mangelnde Additionsfreudigkeit der Chinonmethide, sondern vielmehr auf eine bei niedrigeren Temperaturen zu geringe Reak-

tionsbereitschaft der zu addierenden ungesättigten Komponente zurückzuführen ist.

Die Anlagerung von Verbindungen mit einem aciden Wasserstoffatom kann in allgemeiner Form folgendermaßen dargestellt werden:



Es erscheint hierbei durchaus nicht nötig, daß zur Bildung eines Chinonmethid-Teilchens aus dem Phenolalkohol erst ein Proton aus dem phenolischen Hydroxyl abgelöst und bei der nachfolgenden Additionsreaktion wieder angelagert werden muß<sup>28)</sup>. Man kann vielmehr für die lediglich durch Erwärmen herbeigeführte Reaktion von Phenolalkoholen mit Verbindungen mit acidem Wasserstoffatom auch folgende Schreibweise wählen, welche damit zugleich der oben besprochenen Ionenreaktion nahekommt und letzten Endes der schon immer gebräuchlichen Gleichung für die Reaktion von Phenolalkoholen mit Verbindungen mit einem aciden Wasserstoffatom entspricht.



Es bilden sich danach zunächst unter Vermittlung von Proton-Brücken Reaktionsknäuel XIV, die unter Abspaltung von Wasser über das ionische Stadium XV in das Kondensationsprodukt XVI übergehen, ohne daß das Proton der phenolischen OH-Gruppe seinen Platz verläßt. Daß die Anlagerung an der alkoholischen OH-Gruppe erfolgt, liegt daran, daß diese basischer ist als die phenolische.

Formell sind jedoch die verschiedenen o- und p-Oxybenzyl-Verbindungen als Anlagerungsprodukte von Chinonmethiden an polare Verbindungen aufzufassen. Zu ihnen rechnen neben den Phenolalkoholen vor allem deren Kondensationsprodukte mit Alkoholen, Carbon- und Halogenwasserstoffsäuren, sowie mit Aminen und Amiden. Weiter gehören hierzu natürlich die Dioxidiphenylmethan-Verbindungen als Reaktionsprodukte der Chinonmethide mit Phenolen, wobei indessen bei letzteren stets nur die ortho- und para-ständigen Kernwasserstoffatome und nicht das phenolische Hydroxylwasserstoffatom als bewegliche Protonen wirksam werden. Jedenfalls konnte eine Äther-Bildung über das phenolische Hydroxyl nach diesem Schema noch in keinem Fall beobachtet oder gar bewiesen werden. Schließlich stellt auch die gegenseitige Verätherung der Methylol-Gruppen formell eine Addition von Chinonmethid an die Methylol-Gruppe eines Phenolalkohols dar, wie ja auch die Rückspaltung wieder in diesem Sinn erfolgt<sup>29)</sup>.

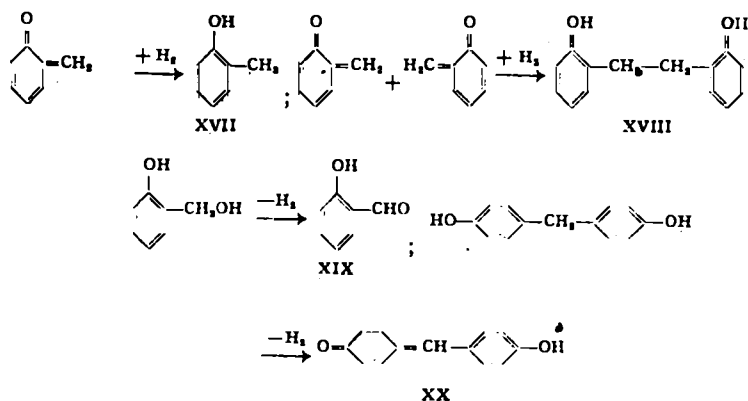
Denn bei all diesen Oxybenzyl-Verbindungen wirkt die phenolische Hydroxyl-Gruppe noch auf die ortho- bzw. para-ständigen Gruppen in dem Sinn ein, daß letztere labiler sind, als dies ohne das phenolische Hydroxyl der Fall wäre. Dementsprechend können alle diese Gruppen durch Einwirkung von Hitze oder starken Säuren abgespalten werden, wobei primär wiederum Chinonmethide entstehen, die jedoch gemäß den bei der Spaltung herrschenden Reaktionsbedingungen zu entsprechenden weiteren Reaktionsprodukten führen. Allerdings bestehen in der Labilität der verschiedenen Oxybenzyl-Verbindungen erhebliche graduelle Unterschiede, so daß man verschiedene von ihnen, wie vor allem die Dioxidiphenylmethane, als praktisch beständig ansehen kann. Denn zu deren Rückspaltung muß man schon warme hochkonzentrierte Mineralsäuren oder Temperaturen von 300–400° anwenden<sup>30)</sup>. Jedenfalls lassen sich unter geeigneten Bedingungen die labileren gut in die stabileren Körper überführen, und darin beruht schließlich ja auch die Härtung der Phenolharze.

<sup>27)</sup> K. Hultsch, J. prakt. Chem. (2) 168, 275 [1941]; Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 898 [1941].

<sup>28)</sup> Diesen Hinweis verdanke ich Herrn B. Elstert. Eine gleichartige Auffassung vertreten auch H. S. Lilley u. D. W. J. Osmond (l. c.).

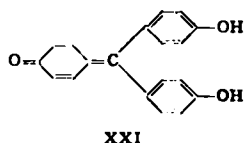
<sup>29)</sup> K. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 1470 [1904]; N. J. L. Mason, Trans. Farad. Soc. 32, 336 [1936].

Eine weitere Eigenschaft der Chinonmethide besteht darin, daß sie sich durch Aufnahme von Wasserstoff stabilisieren, wodurch sie selbst natürlich oxydierend bzw. dehydrierend wirken. Im einfachsten Fall bilden sich auf diese Weise neue Methyl-Gruppen (XVII), oder es entstehen unter gleichzeitiger Dimerisierung Dioxydibenzyl-Verbindungen (XVIII) <sup>30</sup>. Andererseits können Phenolalkohole durch Chinonmethide zu Phenolaldehyden (XIX) dehydriert werden<sup>31</sup>, wodurch die bei der Härtung von Phenolalkoholen festgestellte Formylgruppenbildung<sup>32</sup> ihre Erklärung findet.

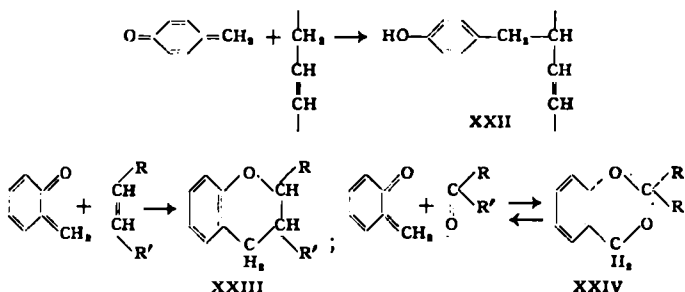


Oxydo-Reduktionsvorgänge der Chinonmethide

Besonders für die vielfach mangelnde Lichtbeständigkeit der Phenolharze sind solche Oxydo-Reduktionsvorgänge verantwortlich zu machen, indem z. B. Methylendiphenole zu tief gefärbten Oxyphenyl-chinonmethiden (XX) dehydriert werden<sup>30, 33</sup>. Tatsächlich besteht hier ein Berührungspunkt der Phenolharzchemie mit der Farbstoffchemie. Dieser kommt vielleicht am besten im Benzaurin (XXI) zum Ausdruck, welches als substituiertes Chinonmethid aufzufassen ist, und bei dessen Oxydo-Reduktion sich analoge Vorgänge abspielen.



Eine besonders interessante Reaktion der Chinonmethide ist die Anlagerung von ungesättigten Verbindungen, die sich bei p-Chinonmethiden wahrscheinlich in folgender Form vollzieht<sup>34</sup> und p-Oxybenzyl-Verbindungen von der Art XXII entstehen läßt.

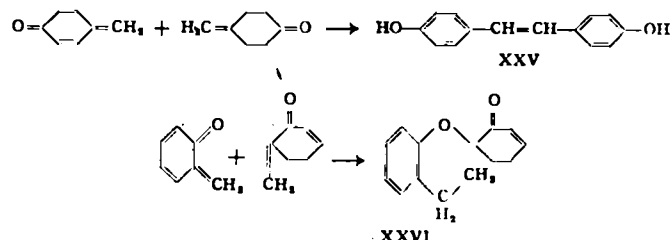


Addition von Olefinen und Carbonyl-Verbindungen an Chinonmethide

o-Chinonmethide dagegen reagieren bei höheren Temperaturen mit Olefinen nach dem Prinzip der Dienreaktion und gehen dabei glatt in Chroman-Verbindungen (XXIII) <sup>37</sup> über. In ähnlicher Weise bilden sich aus o-Chinonmethiden und Carbonyl-Verbindungen, vor allem Aldehyden, Benzdioxan-Verbindungen

(XXIV) <sup>38</sup>, die sich aber wegen der beiden heterocyclischen Sauerstoffatome verhältnismäßig leicht wieder spalten lassen.

Schließlich stabilisieren sich Chinonmethide auch durch Selbstaddition, indem sie sich dimerisieren. In der para-Reihe entstehen auf diese Weise p,p'-Dioxystilben-Verbindungen (XXV) <sup>15, 31, 36</sup>, während bei den o-Chinonmethiden wiederum die Dienanlagerung Platz greift und nach einem von Alder<sup>37</sup>) aufgestellten allgemeinen Reaktionsschema die aus den Arbeiten von Pummerer<sup>39</sup>) bereits bekannten cyclischen Chinoläther (XXVI) gebildet werden.



Dimerisation der Chinonmethide

In besonderen Fällen<sup>39</sup>) kann es aber auch zur Bildung trimerer o-Chinonmethide kommen, die nach Schiemann und Hultsch<sup>39</sup>) durch doppelte Diensynthese eines o-Chinonmethids an das Carbonyl und an die Methylen-Gruppe zustandekommen und demnach sowohl einen Chinoläther- als auch einen Benzdioxan-Ring in der Molekel enthalten.

## Übersicht

Es ist nun keineswegs so, daß stets alle diese hier kurz aufgezeigten Reaktionen an der Phenolharzbildung teilhaben. Maßgebend dafür, welche Möglichkeiten jeweils eintreten und in welchem Maße es der Fall ist, sind zahlreiche Faktoren, deren Erörterung hier zu weit führen würde. Indessen wird verständlich geworden sein, daß die bewußte oder unbewußte Ausnutzung aller Möglichkeiten zu einer Vielfalt von Phenolharzprodukten führen kann, von der man bisher noch gar nicht recht Kenntnis nahm, weil das Studium des Aufbaus technischer Phenolharze wegen ihrer Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit außerordentliche Schwierigkeiten bietet. Dazu kommt, daß die Unterschiede, welche sich durch die verschiedenen eingebauten Gruppen und Bindungen ergeben, verhältnismäßig fein sind im Vergleich zu den Hauptmerkmalen, die vor allem aus dem schon erwähnten Verhältnis von Bindungs- zu Phenolkern-Anteil resultieren. Es erscheint deshalb vielleicht auch abwegig, die Struktur von Phenolharzen in der einen oder anderen Form schematisch darzustellen, solange nicht erst mindestens einmal die Phenolharze in einwandfreier Weise nach chemischen Gesichtspunkten klassifiziert sind.

Vor allem wurde hier herausgestellt, auf welche Ursachen die Phenolharz-Bildung überhaupt zurückzuführen ist. Man kann sie vielleicht in der Form zusammenfassen, daß durch den Zusammenschluß zweier an sich schon sehr reaktionsfreudiger Verbindungstypen, der Phenole und des Formaldehyds, in den Chinonmethiden ein ganz besonders reaktionsfähiges System entsteht, welches als solches nicht beständig ist, sondern in der verschiedenartigsten Weise zu einer Stabilisierung drängt und dadurch zur Entstehung hochmolekularer Harzkomplexe Anlaß geben kann. Die Rolle der basischen und sauren Kondensationsmittel wurde in diesem Zusammenhang erstmals näher erörtert. Die interessante Chemie der Chinonmethid-Reaktionen selbst sowie die Bildung und der Aufbau technischer Phenolharze konnte allerdings nur in gedrängter Form zusammengefaßt werden.

Die Chemie der Phenolharze ist natürlich in erster Linie für den Kunstharzchemiker von Interesse und Wichtigkeit. Jedoch auch dem wissenschaftlich interessierten Organiker ist mit ihr ein bisher wenig beachtetes Gebiet erschlossen worden, das noch ausweitungsfähig ist. Denn offensichtlich liegen ähnliche Reaktionssysteme wie das der Chinonmethide auch anderen technisch wichtigen Kondensationsharzen, z. B. den Harnstoff- und Anilinharzen, zugrunde, auf die sich die innerhalb der Phenolharzchemie entwickelten Gedankengänge zum Teil gleichfalls übertragen lassen.

Eingeg. am 5. Jan. 1948 [A 91].

<sup>30</sup>) K. Hultsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1539 [1941].

<sup>31</sup>) H. v. Euler, E. Adler, J. O. Cedwall u. O. Törngren, Ark. Kem., Mineral. Geol. 15, Ser. A Nr. 11 [1942].

<sup>32</sup>) A. Zinke u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 205, 1729 [1941]; 77, 264 [1944]; K. Hultsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 898, 1539 [1941]; 75, 106, 363 [1942].

<sup>33</sup>) A. Zamparo, Chem. Zbl. 1925 I 2457; vgl. auch J. K. Trautenberg, diese Ztschr. 38, 515 [1923]; F. Hanus, J. prakt. Chem. (2) 155, 317 [1940]; 158, 254 [1941].

<sup>34</sup>) K. Hultsch, Kunststoffe 37, 43 [1947]; S. van der Meer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, 63, 147 [1944]; ref. Kunststoffe 37, 41 [1947].

<sup>35</sup>) W. Borsche u. A. D. Berkhout, Liebigs Ann. Chem. 330, 82 [1904]; R. Adams, M. F. Fogler u. C. W. Kreger, Chem. Zbl. 1923, I, 681; F. D. Chailaway u. R. M. Goepf, Chem. Zbl. 1933, I, 1342; E. Ziegler u. I. Simmer, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1871 [1941]; C. A. Buehler u. Mitarb., J. org. Chem. 6, 902 [1941]; E. Adler, H. v. Euler u. G. Gie, Ark. Kem., Mineral. Geol. 16 Ser. A Nr. 12 [1943]; E. Ziegler u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 841 [1941]; 76, 664 [1943]; 77, 731 [1944]; EP. 347887 u. 695602; Chem. Zbl. 1932, I, 2997.

<sup>36</sup>) Vgl. Th. Zincke, W. Frohneberg u. J. Kempf, Liebigs Ann. Chem. 387, 28 [1911].

<sup>37</sup>) K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüdén, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 926 [1941].

<sup>38</sup>) K. Hultsch, J. prakt. Chem. (2) 159, 180 [1941].

<sup>39</sup>) G. Schiemann u. K. Hultsch, Naturwiss. (im Druck).