

Spaltung nach Criegee: 0.243 g des obigen Diols werden in Eisessig gelöst und mit 0.1 g Bleitetraacetat versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man:

- 1) Dimeres *o*-Methylen-cyclohexanon vom Schmp. 191° als Semicarbazon (Ausb. 98 mg).
- 2) Eine Säure vom Schmp. 175—177° (Ausb. 57 mg).

4.944 mg Sbst.: 13.460 mg CO₂, 3.990 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂ (194.27). Ber. C 74.19, H 9.33. Gef. C 74.29, H 9.03.

Oxydation der Abbausäure mit Ozon: 50 mg der Säure vom Schmp. 175—177° (VIII) werden in 20 ccm Chloroform gelöst und 1 Stde. mit Ozon behandelt. Man spaltet mit 1.1 g Chromsäure und 15 ccm Wasser in essigsaurer Lösung. Dann versetzt man mit Äther und Wasser, dampft die Ätherschicht ab, löst den Rückstand in verd. Natronlauge und fällt mit verd. Schwefelsäure wieder aus. Auf diese Weise bekommt man 11 mg der krystallisierten bei 199—202° schmelzenden Ketosäure XIII, die aus Aceton umgelöst werden kann.

3.988 mg Sbst.: 9.736 mg CO₂, 3.257 mg H₂O.

C₁₁H₁₈O₃ (198.26). Ber. C 66.64, H 9.15. Gef. C 66.62, H 9.14.

Darstellung der Oktalinessigsäure XI: 7 g Dekalol-(1)-essigsäure-(1)⁹ vom Schmp. 147° werden 1 Stde. mit Kaliumbisulfat auf 120° erhitzt. Der Rückstand wird in 2-n. Natronlauge gelöst und ausgeäthert; die Alkalilösung liefert beim Ansäuern die Oktalinessigsäure vom Schmp. 129—132°, die aus Methanol umkrystallisiert werden kann.

Oxydation der Oktalinessigsäure XI mit Ozon: 2 g der Säure vom Schmp. 147° werden in 50 ccm Eisessig 1½ Stdn. mit Ozon behandelt und danach mit Chromsäure oxydierend gespalten. Man löst in Äther, wäscht gründlich mit Wasser, verdampft das Lösungsmittel und setzt den Rückstand mit Phenylhydrazin um: Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 167—168° (2.1 g). Nach der Analyse liegt das Bis-phenylhydrazon des Diketons XII vor.

4.006 mg Sbst.: 11.170 mg CO₂, 2.989 mg H₂O. — 3.523 mg Sbst.: 0.471 ccm N (21°, 759 mm).

C₂₈H₃₀N₄ (362.5). Ber. C 76.2, H 8.34, N 15.46. Gef. C 76.09, H 8.35, N 15.5.

8. Erwin Schauenstein und Sibilla Bontempo: Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd- Harzen, IX. Mittel. *): Molekulargewichts-Bestimmungen.

[Aus d. Laborat. d. Instituts für physikal. Chemie d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1942.)

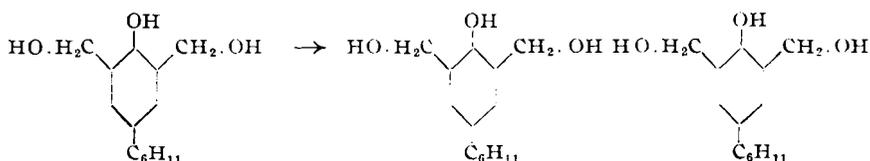
In den Mitteilungen dieser Reihe haben A. Zinke und Mitarbeiter¹⁾ die Ergebnisse von Untersuchungen über den Härtungsprozeß von Phenol-

*) VIII. Mittel.: A. Zinke, M. Tomio u. K. Lercher, B. **75**, 151 [1942].

¹⁾ I. Mittel.: A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 126 [1939]; II. Mittel.: F. Hanus u. E. Fuchs, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 328 [1939]; III. Mittel.: F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] **158**, 246 [1941]; IV. Mittel.: A. Zinke u. F. Hanus, B. **74**, 205 [1941]; V. Mittel. A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 541 [1941]; VI. Mittel.: E. Ziegler, B. **74**, 841 [1941]; VII. Mittel.: A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 1729 [1941]; E. Mayer-Pitsch u. H. Troger, Ztschr. Elektrochem. **47**, 60, Nr. 1 [1941].

Formaldehyd-Kunstharzen veröffentlicht. Da bisher über das Molekulargewicht dieser Stoffe noch keine Arbeiten vorliegen, erschien es von Interesse, zu versuchen, ob mit physikalisch-chemischen Methoden Aussagen über das Molekulargewicht gemacht werden können. Hierbei wurde das viscosimetrische, ferner das osmotische Verfahren der Gefrierpunktserniedrigung herangezogen.

Als Ausgangsprodukt wurde der *p*-Cyclohexyl-phenol-dialkohol gewählt, da bei diesem Modell der Härtungsvorgang am deutlichsten in zwei Stufen verläuft. In der ersten Stufe des Härtungsprozesses scheidet sich Wasser ab, weshalb man eine Polykondensationsreaktion annimmt, die, wie Zinke und Mitarbeiter¹⁾ nachgewiesen haben, zur Ausbildung von Ketten führt, in denen die einzelnen Glieder durch Äther-Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind.



Im weiteren Verlauf der Härtung spaltet sich nicht nur Wasser, sondern auch Formaldehyd ab, und die gefundenen Wassermengen sind in manchen Fällen höher als einer Polyäther-Bildung entspricht. Es wird dabei vermutet*), daß neben der Bildung der Polyäther noch andere Reaktionen beim Härtungsvorgang stattfinden oder eine Umwandlung der primär entstandenen Äther eintritt.

Phenol-monoalkohole^{2) 3) 4)} spalten bei der Härtung bei tieferer Temperatur ebenfalls Wasser ab, als Reaktionsprodukt konnten Dibenzyläther gefaßt werden. Bei höherer Temperatur entstehen aber neben Diphenylmethan-Derivaten über Chinonmethide Diphenyläthan- und Diphenyläthylen-Verbindungen^{3) 4) 5)}. Man nimmt an, daß Chinonmethide bzw. die aus diesen entstehenden Verbindungen allgemein für die Resit-Bildung von Bedeutung sind.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit Viscositätsmessungen an den Produkten, die uns von Prof. Zinke zur Verfügung gestellt wurden. Es waren dies acht Proben, deren erste $\frac{1}{2}$ Stde. einer Härtungstemperatur von 130° , die nächste ebensolang einer Temperatur von 140° — usw. bis 210° — ausgesetzt worden war.

Die Messungen wurden mit einem Ostwaldschen Viscosimeter angestellt, dessen Dimensionen nach den Angaben von G. V. Schulz⁶⁾ so gewählt wurden, daß die Durchlaufzeit der Flüssigkeit in Sekunden stets etwa das 100-fache des durchgeflossenen Volumens betrug. Die Meßtemperatur betrug 20° . Die Ermittlung der Dichten erfolgte mit einem Capillarschliffpyknometer. Als Lösungsmittel fand infolge der recht ungünstigen Löslich-

²⁾ A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 541, 1729 [1941]; E. Ziegler, B. **74**, 841 [1941].

³⁾ H. v. Euler, E. Adler u. J. O. Cedwall, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **14**, A, Nr. 14 [1941].

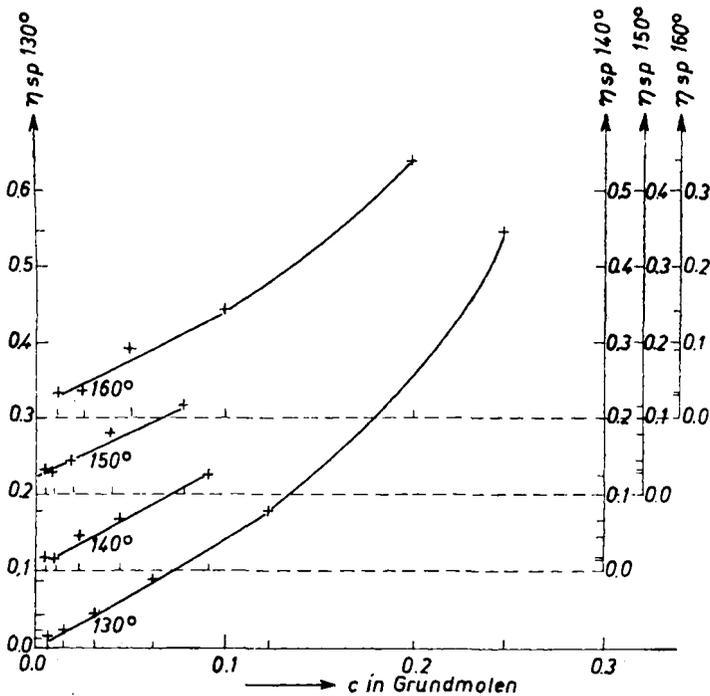
⁴⁾ K. Hultsch, B. **74**, 898, 1533, 1539 [1941]; Journ. prakt. Chem. [2] **159**, 155, 180 [1941].

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

⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **43**, 479 [1937].

keitseigenschaften der Harze nur Benzol Verwendung. Nach Eichung des Viscosimeters mit Benzol als Standardflüssigkeit, dessen relative Viscosität $\eta_0 = 1$ gesetzt wurde, dessen Dichte mit ρ_0 und dessen Durchlaufzeit durch die Viscosimeter-Capillare mit t_0 bezeichnet wird, findet man die relative Viscosität η_r der zu messenden Harz-Lösung nach dem Verhältnis $\eta_r : \eta_0 = \rho \times t : \rho_0 \times t_0$. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die η_r -Werte auf die spezifischen Viscositäten η_{sp} , nach $\eta_{sp} = \eta_r \cdot c$ umgerechnet.

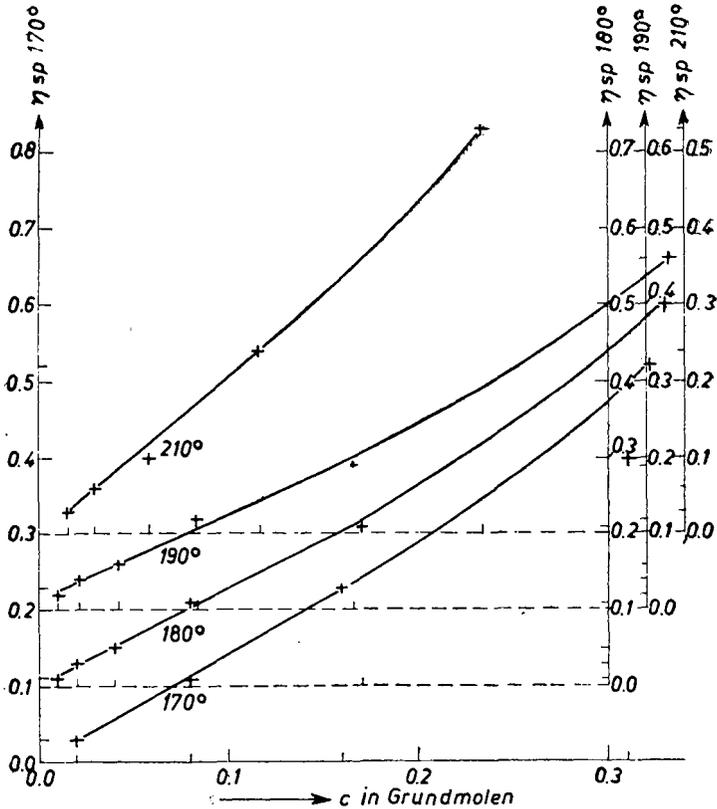
Die spezifische Viscosität ist nach H. Staudinger⁷⁾ die Viscositätserhöhung, die ein gelöster Stoff in einem Lösungsmittel hervorbringt. Voraussetzung für die Gültigkeit der Viscositätsmessungen ist, daß man in hinreichend verdünnten Lösungen, im Gebiet der „Sol-Lösung“, arbeitet. In diesem Gebiet ist die Wahrscheinlichkeit äußerst gering, daß die Teilchen einander gegenseitig beeinflussen und die Voraussetzung für die Gültigkeit des Staudingerschen Gesetzes $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$ gegeben⁸⁾. Der Übergang vom Sol- zum Gel-Gebiet ist kein scharfer, sondern ein allmählicher. Die Grenzkonzentration zwischen Sol- und Gel-Lösung ist ein für jedes Glied einer polymerhomologen Reihe charakteristischer Wert und muß experimentell bestimmt werden. Wir ermittelten den Übergang vom Sol- zum Gel-Gebiet, indem wir von jedem Harz eine Reihe verschieden konzentrierter Lösungen herstellten und die spezifischen Viscositäten der einzelnen Lösungen bestimmten (Abbild. 1 und 2). Die Konzentration wird in Grundmolen je l angegeben, wobei als Grundmol (Gdm) $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} = 219.293 \text{ g}$ angenommen wurde.



Abbild. 1. Spezif. Viscositäten von bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Phenol-Formaldehyd-Harzen.

⁷⁾ Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 56.

⁸⁾ H. Staudinger, ebenda, S. 58.



Abbild. 2. Spezif. Viscositäten von bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Phenol-Formaldehyd-Harzen.

Die Viscositäts-Kurven verlaufen bis zu einem Wert von etwa $c = 0.1$ Gdm/l linear (Grenzkonzentration). Um sicher unterhalb dieser Grenze zu bleiben, wurden bei einer Konzentration von $c = 0.05$ Gdm/l die η_{sp} -Werte für jedes Harz den Kurven entnommen.

Man kann aus den erhaltenen spezifischen Viscositäten bei bekannter Konzentration nach dem Staudingerschen Gesetz $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$ die Konstante K_m berechnen, wenn man das Molekulargewicht des untersuchten Stoffes mit Hilfe einer anderen Methode ermittelt hat. Hierzu benutzten wir das kryoskopische Verfahren.

Tafel 1 gibt die kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte der einzelnen Kunstharze wieder. Tafel 2 führt die aus η_{sp} und dem jeweiligen Molekulargewicht berechneten K_m -Konstanten an.

Besitzen die einzelnen Glieder einer polymerhomologen Reihe Kettenmolekül-Struktur, dann gilt für sie nach Staudinger $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$. Dies kommt darin zum Ausdruck, daß einerseits K_m für die verschiedenen Angehörigen der Reihe ein konstanter Wert ist, und daß sich andererseits der Quotient η_{sp}/c mit dem Molekulargewicht proportional ändert. Wie aus Tafel 2 ersichtlich, kommt der Größe K_m für die Harze, die bei 150°, 160°, 170°

Tafel 1.

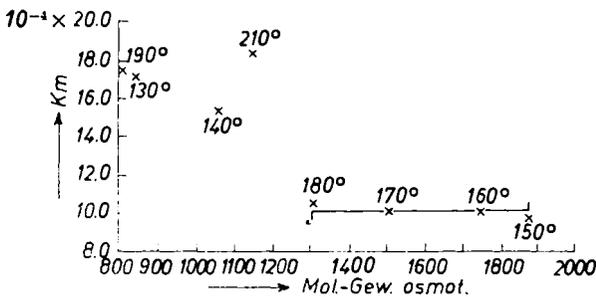
Kryoskopische Meßergebnisse.

Härt.-Temp.	g	Δt	Mittelwert M_{osm}
130°	{ 0.3861	0.11	844
	{ 0.4781	0.127	
140°	{ 0.4876	0.108	1060
	{ 0.1340	0.029	
150°	0.0968	0.015	1880
160°	{ 0.1212	0.017	1740
	{ 0.1357	0.017	
170°	0.1640	0.025	1500
180°	0.1274	0.023	1310
190°	0.1472	0.042	814
210°	0.1591	0.031	1150

Tafel 2.

Härt.-Temp.	η_{sp} ($c = 0.05$)	η_{sp}/c	Mol.-Gew. _{osm}	K_m
130°	0.072	1.44	844	17.1×10^{-4}
140°	0.081	1.62	1060	15.3×10^{-4}
150°	0.090	1.80	1880	9.6×10^{-4}
160°	0.087	1.74	1740	10.0×10^{-4}
170°	0.075	1.50	1500	10.0×10^{-4}
180°	0.069	1.38	1310	10.0×10^{-4}
190°	0.027	1.44	814	17.7×10^{-4}
210°	0.11	2.1	1150	18.3×10^{-4}

und 180° gehärtet wurden, der praktisch konstante Wert von $\text{rund } 10.0 \times 10^{-4}$ zu, während die K_m -Werte der anderen Proben beträchtliche Abweichungen sowohl von diesem Wert als auch untereinander aufweisen. Dies kommt auch in Abbild. 3 zum Ausdruck. Ferner läßt Abbild. 4 erkennen, daß nur

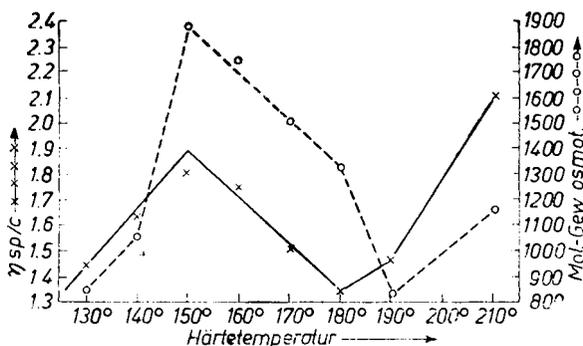


Abbild. 3. K_m -Werte von Harzen verschiedener Härtungstemperatur.

bei den Harzen, deren Härtungstemperatur zwischen 150° und 180° lag, Proportionalität zwischen dem osmotisch ermittelten Molekulargewicht und dem Quotienten η_{sp}/c herrscht.

Aus dieser Abgrenzung des Gültigkeitsbereiches des Staudingerschen Gesetzes geht nun hervor, daß nur bei den Proben des Härtungstemperatur-

bereiches 150°—180° das Verhalten der Harze durch Kettenmoleküle längeren Ausmaßes bestimmt wird. Das größte Molekulargewicht (1880) tritt bei den bei 150° gehärteten Harzen auf, nimmt dann stetig ab und erreicht bei dem



Abbild. 4. Beziehungen zwischen osmot. Mol.-Gew. und η_{sp}/c bei Harzen verschiedener Härtungstemperatur.

Harz der Härtungstemperatur 180° den Wert von rund 1300. In den unterhalb 150° gehärteten Harzen sind offenbar noch niedermolekulare Stoffe in größerer Menge vorhanden (präparativ wurde sogar z. Tl. noch der Ausgangsalkohol gefunden), während in den oberhalb 180° gehärteten Proben beträchtliche niedermolekulare Beimengungen enthalten sein werden, die durch Krackung schon gebildeter Ketten entstanden sein dürften. Diese Aussagen stimmen mit den rein präparativ an den Harzen gewonnenen Erfahrungen gut überein.

Hrn. Prof. Dr. A. Zinke danken wir für die Anregung zu den vorliegenden Untersuchungen, Hrn. Prof. Dr. M. Pestemer für den regen Anteil, den er an dieser Arbeit genommen hat, herzlich.

9. Erwin Ott und Georg Dittus*): Über das Dichloracetylen, IV. Mittel.: Polymerisation und Reaktionen mit Ammoniak, Aminen, Alkoholaten und Natriummalonester.

Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingegangen am 26. September 1942.)

In früheren Mitteilungen wurde erwähnt, daß die zum gefahrlosen Studium der Reaktionen des Dichloracetylen geeigneten Lösungen in Äther, die eine lockere Molekülverbindung enthalten, beim Belichten in 2 flüssige Additionsverbindungen übergehen. Wie wir fanden, lassen sich diese beiden Verbindungen auch durch Erhitzen einer Dichloracetylen-Lösung in Äther unter Druck im Wasserbad darstellen. Dabei konnte aber von den beiden flüssigen Additionsverbindungen in reichlicher Menge das schön krystallisierende Hexachlorbenzol abgetrennt werden, womit nachgewiesen worden ist, daß die Polymerisation des Dichloracetylen sehr erheblich leichter als die des Acetylen erfolgt, was dem Verhalten anderer halogensubstituierter Acetylene entspricht.

*) Dissertat. Stuttgart 1939.