

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der
Universität Graz

Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen

Von Alois Zinke, Franz Hanus und Erich Ziegler

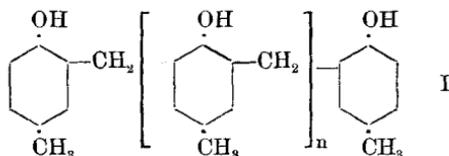
(Bearbeitet mit Franz Sperk, Herbert Troger u. Erwin Weinhardt)

(Eingegangen am 13. Februar 1939)

Unter den Kunstharzen nehmen die Phenol-Formaldehyd-Harze einen hervorragenden Platz ein.

Man unterscheidet zwei Gruppen, die durch saure Kondensation gewonnenen, für sich nicht härtbaren Novolake und die durch basische Kondensation darstellbaren Produkte (Resole), die beim sogenannten Härtungsvorgang über eine Zwischenstufe (Resitole) in die unlöslichen und unschmelzbaren Resite übergehen.

In den Novolaken liegen wahrscheinlich Gemische von Poly-(*o*-oxyphenyl-methylen-)verbindungen vor. M. Koebner¹⁾ konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit zeigen, daß die Kondensation von *p*-Kresol mit Formaldehyd und Salzsäure zu einem Gemisch von Mehrkernverbindungen I führt.



Wir haben die Arbeiten Koebners in einigen Punkten überprüft und auch analoge Versuche mit *p*-tert.-Butylphenol und *p*-Chlorphenol ausgeführt. Die Kondensationsprodukte sind nicht leicht analysenrein zu erhalten, wir konnten aber nicht

¹⁾ Angew. Chem. 46, 251 (1933).

nur vom p-Kresol, sondern auch vom p-tert.-Butylphenol und vom p-Chlorphenol die 3-Kernverbindungen isolieren. Die Herstellung der übrigen von Koebner beschriebenen Mehrkernverbindungen ist uns aber nicht gelungen. Da aber die Bildung von 3-Kernverbindungen sicher gestellt ist, pflichten wir der Auffassung Koebners bei, daß die Novolake als Gemische von Phenolen der Polyphenyl-polymethylenreihe anzusprechen sind.

Durch basische Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd gewinnt man die härtbaren Harze. Das Rohprodukt der Kondensation, das lösliche und schmelzbare Resol, ist eine härtbare Masse, die beim Erhitzen über eine nur mehr quellbare oder beschränkt lösliche, thermoplastische Zwischenstufe (Resitol) in das unlösliche und unschmelzbare Resit übergeht. Das Resol besteht wohl vorwiegend aus Phenolalkoholen.

Die Bildung von Phenolalkoholen bei der alkalischen Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd ist von L. Lederer²⁾ und O. Manasse³⁾ nachgewiesen worden. Der Eintritt der Methylolgruppen erfolgt in o- und p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl, es bilden sich nicht nur Mono- sondern auch Dialkohole⁴⁾. Unter gewissen Bedingungen können auch Methylen-diphenole⁵⁾ entstehen. Von einigen Forschern⁶⁾ wurde auch die Entstehung von Alkoholen der Diphenolmethylenreihe wahrscheinlich gemacht. Wir haben für unsere Arbeiten einige neue Phenolalkohole nach dem Verfahren von Lederer und Manasse dargestellt und versucht auch die Bildung von Alkoholen der Diphenylmethanreihe nach dem genannten Verfahren nachzuweisen. Wir konnten einwandfrei feststellen, daß das von F. S. Granger⁷⁾ aufgefundene Nebenprodukt der alkalischen Kondensation von o-Kresol mit Formaldehyd ein Dialkohol, das Bis(-4,5¹-dioxy-3,5-dimethyl phenyl-)-methan (IV, x = CH₃) ist.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] 50, 223 (1894).

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2409 (1894).

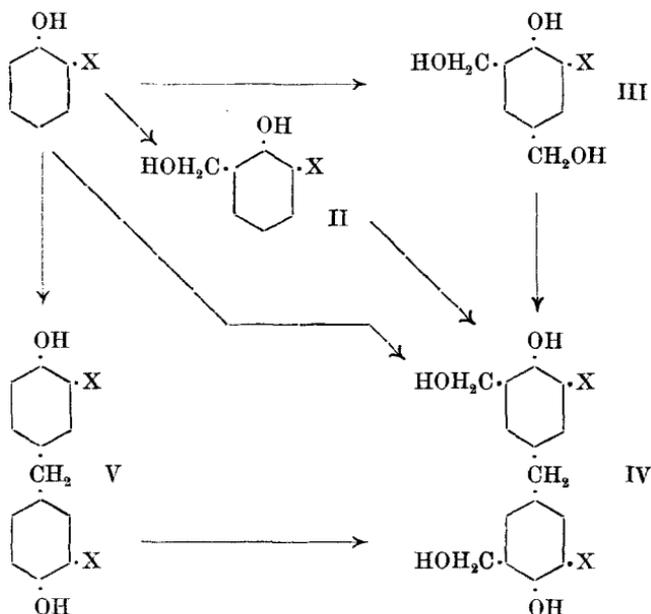
⁴⁾ K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2524 (1907); F. Ullmann u. K. Brittner, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2539 (1909); F. S. Granger, C. 1932, II, 130; G. Goethals, C. 1937, I, 580.

⁵⁾ K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2526 (1907).

⁶⁾ K. Auwers, a. a. O.; F. S. Granger, a. a. O.; G. Goethals, a. a. O.; E. Walker, Faraday, 32, 345 (1936).

⁷⁾ C. 1932, II, 130.

Einen analogen Reaktionsverlauf gibt das o-Chlorphenol. Auch hier entsteht aus dem durch saure Kondensation er-



haltenen Bis-(3-chlor-4-oxy-phenyl)-methan (V, $x = \text{Cl}$) (Novolak!) durch alkalische Kondensation mit Formaldehyd der 2-Kern-dialkohol (IV, $x = \text{Cl}$).

Zusammenfassend kann demnach folgendes festgestellt werden:

Die Produkte der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd, die Novolake, sind wahrscheinlich Gemische von Phenolen von Polyphenyl-polymethylen-verbindungen. Sie sind nicht direkt härtbar, was wohl durch das Fehlen von Alkoholgruppen verursacht ist. Durch neuerliche alkalische Kondensation mit Formaldehyd gehen sie in Alkohole der Poly-oxyphenyl-poly-methylenreihe (Resolstufe) über, die nunmehr härtbar sind.

Die härtbaren Harze sind Phenolalkohole und Alkohole der Diphenol-methanreihe. Der Unterschied zwischen den Novolaken und den härtbaren Resolen liegt demnach offenbar darin, daß erstere Phenole, letztere Phenolalkohole sind. Die

Novolake werden erst durch Einführung von Alkoholgruppen (Überführung in Resole) härubar.

Die Erkenntnis der Struktur der Novolake und der Resole vermittelt u. E. keinen Einblick in den Bau der durch Härting gewonnenen Harze. Ein Einblick in den Aufbau dieser Stoffe kann wohl nur durch zusätzliches Studium des Härtingprozesses gewonnen werden, durch Aufklärung der Reaktionen die sich bei diesem Vorgange abspielen. Der Mechanismus der Härtingreaktionen ist jedenfalls ein anderer, als der zur Bildung der Novolake und Resole führende.

Der Härtingprozeß verläuft, wie bekannt, unter Abspaltung von Wasser und Formaldehyd. Diese Tatsache zeigt, daß er unter Abspaltung von Kondensationsreaktionen (kontinuierliche oder Poly-Kondensation) erfolgt. Wir versuchten einen Einblick in den Chemismus dieser Reaktionen durch Studium des Härtingprozesses von chemisch einheitlichen Resolen zu erlangen. Den größten Teil unserer Versuche führten wir mit dem schon lange bekannten p-Kresoldialkohol⁵⁾ aus.

Diese Verbindung spaltet beim Erhitzen Wasser und Formaldehyd ab und liefert ein helles, hartes, nicht öllösliches Harz. Wir verfolgten zunächst die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd quantitativ in der Weise, daß wir eine eingewogene Menge des Dialkohols im Ölbad erhitzen, einerseits den Gewichtsverlust bestimmten, andererseits die Menge des Formaldehyds durch Auffangen in Wasser und jodometrische Titration ermittelten. Die Differenz ergab uns dann den Wasserwert. Es zeigte sich, daß eine Abspaltungsreaktion schon beim Erhitzen auf Temperaturen eintritt, die knapp über dem Schmelzpunkt liegen. Bei diesen Temperaturen wird aber, wie unsere Bestimmungen zeigen, vorwiegend Wasser abgespalten. Erst bei höheren Temperaturen nimmt die Menge des abgespaltenen Formaldehyds zu. Besonders deutlich tritt diese stufenweise Reaktion beim p-Cyclohexyl-phenoldialkohol in Erscheinung. Auf Grund unserer Versuche können wir folgendes feststellen:

Die Menge des abgespaltenen Wassers beträgt bei allen von uns untersuchten Phenoldialkoholen ungefähr ein Mol, Formaldehyd wird in weit geringerer Menge frei.

Um eine Gewähr zu haben, daß die ermittelten Werte verlässlich sind, suchten wir nach einer neuen Methode zur

Bestimmung des Wassers und des Formaldehyds. Auf Vorschlag des Einen von uns (F. Hannus) führten wir eine größere Zahl von Bestimmungen nach folgender Methode aus. Die Verharzung wurde im Platinschiffchen in einer Mikro-analysenapparatur vorgenommen, die abgespaltenen Produkte mit dem Sauerstoffstrom durch den Ofen geleitet und die Verbrennungsprodukte wie üblich bestimmt. Zur Erwärmung des Schiffchens mit der zu untersuchenden Substanz wurde über das Rohr als Heizquelle der Preglsche⁵⁾ Trockenblock gezogen, der auch, wie wir durch Versuche feststellten, eine hinreichend genaue Messung der Temperatur gestattet. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate bestätigen die früher gewonnenen.

Aus der Tatsache, daß beim Härtungsvorgang zunächst vorwiegend Wasser, dann Formaldehyd abgespalten wird, kann geschlossen werden, daß bei diesem Prozeß Kondensationsreaktionen vor sich gehen. Die Abspaltung von Wasser muß wohl durch Verätherungsreaktionen bewirkt sein. Diese erfolgen aber wahrscheinlich ohne Beteiligung der phenolischen Hydroxylgruppe, denn der p-Toluolsulfonsäureester des p-Kresoldialkohols (mit veresterter, phenolischer Hydroxylgruppe) spaltet ebenfalls bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt liegen, glatt ein Molekül Wasser ab, eine Abspaltung von Formaldehyd findet aber in diesem Falle nur in geringer Menge statt. Die Wasserabspaltung muß zu Ketten führen, in welchen die einzelnen Glieder durch aus den Methylolgruppen gebildete Ätherbrücken verknüpft sind. Diese Annahme ließ sich auch experimentell bestätigen.

Von einem durch 2-stündiges Erhitzen von p-Kresoldialkohol auf 140° dargestellten Harz wurden durch Schütteln der Lösung des Harzes in Benzol mit verd. Natronlauge die alkalilöslichen Anteile abgetrennt. Durch Verseifung mit Bromwasserstoffsäure liefert der alkalilösliche Harzanteil (etwa 20% des Rohproduktes) das schon bekannte 1-Oxy-2¹,6¹-dibrom-2,4,6-trimethyl-benzol⁵⁾. Aus dem alkaliumlöslichen Teil konnte auf dem gleichen Wege nur eine geringe Menge dieses Bromkörpers erhalten werden. Das Dibromid entsteht in einer Menge, die die Annahme ausschließt, daß es von unverändertem, im alkalilöslichen Harz-

⁵⁾ Fr. Pregl, Die quantit. org. Mikroanalyse, Berlin 1935, 119.

anteil noch vorhandenem p-Kresoldialkohol stammt. Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen aus dem alkalilöslichen Harzanteil den Dialkohol zu isolieren. Die beiden Produkte unterscheiden sich auch charakteristisch durch die Eisenchloridreaktion. Der p-Kresoldialkohol gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, der alkalilösliche Harzanteil eine rein violette. Der Nachweis der Bildung des Dibromides beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure rechtfertigt wohl die Annahme, daß in dem bei mäßigen Temperaturen vorwiegend durch Wasserabspaltung gebildeten Harz Verbindungen enthalten sind, die aus durch Äther-sauerstoffatome verknüpften p-Kresolresten (VI) bestehen.

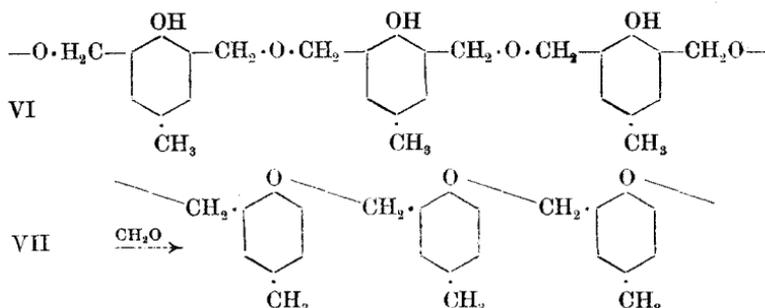
Die zweite Stufe der Härtingsreaktion, die mit der Abspaltung von Formaldehyd verbunden ist, könnte unter Bildung von Methylenbrücken vor sich gehen. Diese Annahme würde der Auffassung mancher Autoren⁹⁾ über den Bau gewisser Phenoplaste entsprechen.

Nach diesem Reaktionsschema müßte bei Entstehung sehr hochmolekularer Stoffe pro Mol Dialkohol fast ein Mol Formaldehyd abgespalten werden. Dies trifft aber, wie unsere Versuche zeigen, nicht zu, denn im Höchsthalle werden 0,6—0,7 Mol Formaldehyd frei.

Da die Abspaltung von Formaldehyd, wie wir am Beispiel des p-Toluolsulfonsäureesters des p-Kresoldialkohols nachgewiesen haben, nur eintritt, wenn die phenolische Hydroxylgruppe frei ist, ist anzunehmen, daß diese Reaktion unter Beteiligung des phenolischen Hydroxyls erfolgt. Sie könnte in der Weise vor sich gehen, daß nach dem unten gezeichneten Reaktionsschema unter Abspaltung von Formaldehyd Ätherbrücken (VII) aus dem phenolischen Hydroxyl entstehen. Ein Nachweis dieser ist uns aber nicht gelungen. Ein bei höherer Temperatur gewonnenes Harz wird zwar durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure verändert, es färbt sich dunkel, kristallisierte Reaktionsprodukte konnten wir aber nicht fassen.

Auch nach dem folgenden angeschriebenen Reaktionsschema müßte bei Bildung hochmolekularer Stoffe pro Mol Dialkohol

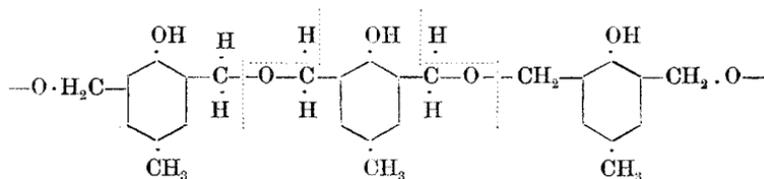
⁹⁾ K. H. Mayer u. H. Mark, Der Aufbau der hochmolekularen org. Naturstoffe, Leipzig 1930, S. 75.



ein Mol Formaldehyd abgespalten werden. Dies trifft aber, wie wir schon erwähnt, nicht zu. Es ist demnach anzunehmen, daß beim Härtingsprozeß auch noch andere Reaktionen vor sich gehen. Bei der Verfolgung des Härtingvorganges beim Hydrochinon-monomethyläther-dialkohol konnten wir ein Reaktionsprodukt fassen, dessen Entstehung die Abspaltung von weniger als einem Mol Formaldehyd erklärlich macht. Bei dieser Verbindung entstehen beim Verharzungsprozeß nicht nur Wasser und Formaldehyd, sondern auch der dem Dialkohol entsprechende Dialdehyd. Es handelt sich nicht etwa um einen Oxydationsvorgang durch den Luftstrom, denn auch im indifferenten Gasstrom wie im Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom findet die Dialdehydabspaltung in gleicher Weise statt.

Auch andere Dialkohole, wie der p-Kresoldialkohol, der p-Chlorphenoldialkohol, der p-Cyclohexyl-phenoldialkohol und wahrscheinlich auch der o-Kresoldialkohol verhalten sich ähnlich.

Da der Dialdehyd auch aus dem fertig dargestellten Resit durch Sublimieren erhalten werden kann, ist es möglich, daß er durch Spaltung (Krackung) schon gebildeter Ketten nach folgendem Schema entsteht:



Das Ergebnis unserer Versuche spricht für die Annahme, daß beim Härtingvorgang vorwiegend Polykondensationsreaktionen eine Rolle spielen. Die Auffassung, daß in den

Resiten hochmolekulare Stoffe vorliegen, die aus durch Methylenbrücken verketteten Phenolresten bestehen, erscheint uns nicht sicher gestellt. Es kann sich auch um ätherartig gebaute Verbindungen handeln, in denen Phenolreste durch Sauerstoffbrücken (VII) verknüpft sind, die von phenolischen Hydroxylen stammen. Da die Bildung der Resite unter andern Bedingungen erfolgt als die der Novolake und Resole, ist ein Rückschluß aus der Konstitution dieser verhältnismäßig einfach gebauten Produkte auf den Bau der Resite durchaus nicht zwingend.

Kondensierte Ringsysteme können am Aufbau der Resite kaum beteiligt sein. Wir schließen dies aus der Tatsache, daß der Abbau eines aus p-Kresoldialkohol gebildeten Resites mit Salpetersäure reichliche Mengen Pikrinsäure, die Kalischmelze in guter Ausbeute Phenol und Kresol ergeben. Diese Befunde lassen sich besser mit einer kettenförmigen Struktur in Einklang bringen. Bei Vorhandensein kondensierter Ringe müßten beim Abbau mit konz. Salpetersäure wohl auch Benzolpolycarbonsäuren entstehen.

Wir beabsichtigen, die Ergebnisse unserer Versuche durch Studium der Härtingsreaktionen anderer Phenolalkohole zu prüfen.

Der Beckacite-Kunsthharzfabrik Wien-Hamburg, die uns die Durchführung vorliegender Arbeit durch zur Verfügungstellung von Mitteln ermöglichte, sprechen wir den herzlichsten Dank aus.

Beschreibung der Versuche

Bis-(4,5¹-dioxy-3,5-dimethyl-phenyl)-methan
(IV, x = -CH₃)

a) Darstellung aus o-Kresol nach F. S. Granger⁴⁾

Eine Mischung von 1 Mol o-Kresol, 2 Mol Formaldehyd (40⁰/₀-ige wäßrige Lösung) und 1 Mol Natronlauge (10⁰/₀-ige wäßrige Lösung) läßt man 8—10 Tage stehen und säuert dann mit verd. Salzsäure unter Kühlung mit Eiswasser an. Aus dem Rohprodukt erhält man durch Extraktion mit Äther ein Produkt, das vorwiegend aus dem bekannten o-Kresoldialkohol besteht. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform wird der Dialkohol leicht in reinem Zustande gewonnen. Aus

der Chloroformmutterlauge erhält man beim Eindampfen eine geringe Menge der Verbindung (IV, $x = \cdot\text{CH}_3$), die durch häufiges Umkrystallisieren aus Toluol gereinigt werden kann. Gelbliche Nadeln, Schmp. 155°.

Durch Verringerung der Formaldehydmenge läßt sich nach folgendem Ansatz der Diphenylmethankörper in guter Ausbeute darstellen: eine Mischung aus 1 Mol o-Kresol, 1 Mol Formaldehyd (40-ige wäßrige Lösung) und einer Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 380 ccm Wasser erwärmt man 4 Tage auf 40—50°. Durch Ansäuern mit verd. Essigsäure scheidet sich ein braun gefärbter, öliges Körper ab. Zur Reinigung schüttelt man das Öl mit Wasser aus, worauf es nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Wasser und Toluol wird die Diphenylmethanverbindung analysenrein erhalten.

4,310 mg Subst.: 11,17 mg CO₂, 2,57 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₄ Ber. C 70,80 H 6,99 Gef. C 70,68 H 6,67

Die Verbindung ist in wäßriger Natronlauge mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit himbeerroter Farbe löslich.

b) Darstellung aus 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan (V, $x = \cdot\text{CH}_3$)

Reaktionsansatz: 2,3 g 2-Kernphenol, 1,5 g 40%-ige Formaldehydlösung, 10 g 10%-ige wäßrige Natronlauge. Reaktionsdauer: 48 Stunden. Der durch Ansäuern abgeschiedene, schon krystallisierte Körper wird durch Umkrystallisieren aus Toluol gereinigt. Der Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Verbindung liegen bei 155°.

c) Darstellung aus o-Kresoldialkohol (III, $x = \cdot\text{CH}_3$)

Reaktionsansatz: 3,4 g o-Kresoldialkohol, 1,5 g 40%-ige wäßrige Formaldehydlösung, 10 g 10%-ige wäßrige Natronlauge. Reaktionsdauer: 10 Tage, Reaktionstemperatur: 40—50°. Gegen Ende der Reaktion nimmt die Lösung die charakteristische rote Farbe an. Man scheidet das Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit verd. Salzsäure ab und reinigt das schon krystallisierte Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus Toluol.

Tetra-acetylverbindung von IV ($x = \cdot\text{CH}_3$)

Man erhitzt 1 g der oben beschriebenen Verbindung mit 2,5 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde am siedenden Wasserbad. Die durch Schütteln mit Sodalösung abgeschiedene Acetylverbindung erstarrt nach kurzer Zeit. Zur Reinigung krystallisiert man mehrmals aus Ligroin um. Weiße Nadeln, Schmp. 77°.

4,488 mg Subst.: 10,83 mg CO_2 , 2,46 mg H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_8$ Ber. C 65,76 H 6,18 Gef. C 65,81 H 6,13

Die Identität der nach a), b) und c) dargestellten Verbindungen wurde auch durch die Eigenschaften der Acetylverbindungen erwiesen.

Bis-(3-Chlor-4,5¹-dioxy-5-methyl-phenyl)-methan
(IV, $x = \cdot\text{Cl}$)

Auf p-Stellung der Methylenbrücke zu den phenolischen Hydroxylen wurde geschlossen auf Grund der Ergebnisse der analogen Versuchsreihe mit o-Kresol, sie ist aber nicht sichergestellt.

a) Darstellung über 2-Chlor-6-oxymethyl-phenol (II, $x = \cdot\text{Cl}$)

Der o-Chlor-phenol-monoalkohol wurde durch Kondensation von o-Chlorphenol mit Formaldehyd nach folgendem Ansatz gewonnen: 12,8 g o-Chlorphenol, 40 g 10%ige wäßrige Natronlauge, 17 g 40%ige wäßrige Formaldehydlösung (Überschuß!). Dauer des Versuches: 24 Stunden bei 30—40°, 3—4 Tage (bis zum Eintritt einer hellroten Färbung) bei Zimmertemperatur. Man säuert mit verd. Essigsäure an und wäscht das abgeschiedene Öl mit Wasser. Das Rohprodukt wurde nach dem Erstarren zunächst aus Benzol, dann abwechselnd aus Aceton und Benzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 115° (unkorr.). Die Lösungsfarbe der Verbindung in wäßriger Natronlauge ist schwach hellgelb. Die auf die beschriebene Art dargestellte Substanz ist identisch mit der von Reissert und Crämer¹⁰⁾ über das o-Mercaptan des Benzylalkohols gewonnenen Verbindung.

4,569 mg Subst.: 8,83 mg CO_2 , 1,82 mg H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ Ber. C 52,99 H 4,45 Gef. C 52,71 H 4,46

¹⁰⁾ A. Reissert u. K. Crämer, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2565 (1928).

Zur Überführung des Monoalkohols (II, $x = \text{Cl}$) in den Diphenylmenthankörper (IV, $x = \text{Cl}$) wurde er neuerlich in alkalischer Lösung mit Formaldehyd behandelt. Man läßt eine Mischung von molekularen Mengen des *o*-Chlorphenolmonoalkohols mit 10%iger wäßriger Natronlauge und 40%iger Formaldehydlösung zunächst 24 Stunden bei 30—40° stehen, dann mehrere Tage bei Zimmertemperatur bis zum Eintritt einer tiefroten Färbung. Das durch Ansäuern gewonnene Reaktionsprodukt wurde durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Wasser und Toluol gereinigt. Weiße Nadeln, Schmp. 141°.

4,398 mg Subst.: 8,68 mg CO_2 , 1,69 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$ Ber. C 54,71 H 4,28 Gef. C 53,82 H 4,30

In konz. Schwefelsäure ist die neue Verbindung mit violetter Farbe löslich.

b) Läßt man die Reaktion nach Beispiel a), das zur Darstellung des *o*-Chlorphenolmonoalkohols führt, statt 4—5 Tage 14 Tage lang laufen, so läßt sich aus dem Reaktionsprodukt auch das Diphenylmethanderivat (IV, $x = \text{Cl}$) isolieren. Der durch Ansäuern mit verd. Essigsäure abgeschiedene, zunächst ölige Körper wurde wie früher beschrieben aufgearbeitet und nach dem Erstarren durch häufiges Umkrystallisieren gereinigt. Weiße Nadeln, Schmelzpunkt und der Mischschmelzpunkt mit der nach a) dargestellten Substanz liegen bei 140°.

5,043 mg Subst.: 4,27 mg AgCl .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2$ Ber. Cl 21,56 Gef. Cl 20,95

c) Darstellung über das 3,3'-Dichlor-4,4'-dioxy-diphenylmethan (V, $x = \text{Cl}$)

Der Ausgangsstoff, das Dichlor-dioxy-diphenylmethan (V, $x = \text{Cl}$) wurde durch saure Kondensation von *o*-Chlorphenol mit Formaldehyd gewonnen. Man läßt eine Mischung von 20 g *o*-Chlorphenol mit 6 g 40%iger Formaldehydlösung und 4 g konz. Salzsäure 14 Tage unter zeitweisem Erwärmen auf 30—40° stehen. Die zähe, braungelb gefärbte Reaktionsmasse wird zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und dann zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen *o*-Chlorphenols einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Destillationsrückstand enthält neben einem harzigen Bodenkörper weiße Krystalle, die die gesuchte Diphenylmethanverbindung sind. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Schmp. 103°.

4,418 mg Subst.: 9,43 mg CO₂, 1,49 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O₂Cl₂ Ber. C 57,99 H 3,74 Gef. C 58,21 H 3,77

Zur Gewinnung der Diphenyl-methan-dialkohol-Verbindung (IV, x = Cl) läßt man eine Mischung von 0,3 g des oben beschriebenen Diphenylmethankörpers (V, x = Cl) mit 0,2 g 40%iger Formaldehydlösung und 1 g 5%iger wäßriger Natronlauge 4 Tage bei 30—40° stehen. Die Aufarbeitung des dunkelrot gefärbten Reaktionsproduktes erfolgt wie früher beschrieben. Zur Reinigung krystallisiert man aus Toluol um. Weiße Nadeln, Schmp. 140°.

4,521 mg Subst.: 9,13 mg CO₂, 1,66 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₄Cl₂ Ber. C 54,71 H 4,28 Gef. C 55,08 H 4,11

1,2¹,6¹-Trioxy-2,6-dimethyl-4-cyclohexyl-benzol
(mit H. Hönel-Beckacite-Kunstharzfabrik Wien)

Reaktionsansatz: 1 Mol p-Cyclohexyl-phenol, 2 Mol Formaldehyd (40%ige Lösung), 1 Mol wäßrige Natronlauge (10%ig). Reaktionsdauer: 3-tägiges Stehen bei Zimmertemperatur. Durch Neutralisieren mit verd. Salzsäure fällt das Kondensationsprodukt als weiße, krystalline Masse aus. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol. Weiße Nadeln, Schmp. 106—107°.

4,053 mg Subst.: 10,54 mg CO₂, 3,04 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₃ Ber. C 71,14 H 8,53 Gef. C 70,92 H 8,39

Der p-Toluolsulfon-säureester des p-Cyclohexylphenol-dialkohols wurde nach den Angaben von Ullmann und Brittner⁴) dargestellt. Aus Benzol weiße Nadeln, Schmp. 162—162,5°.

3,831 mg Subst.: 9,06 mg CO₂, 2,26 mg H₂O.

C₂₁H₂₆O₅S Ber. C 64,57 H 6,71 Gef. C 64,50 H 6,60

1,2¹,6¹-Trioxy-2,6-dimethyl-4-phenyl-benzol
(mit H. Hönel)

Ansatz und Aufarbeitung erfolgt wie beim vorstehend beschriebenen Versuch. Zur Reinigung krystallisiert man abwechselnd aus Benzol und einem Essigester-Pétroläther-Gemisch um. Weiße, prismatische Nadeln, Schmelzp. 110—111,5° nach vorherigem Sintern bei 108°.

3,719 mg Subst.: 9,97 mg CO₂, 2,05 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃ Ber. C 73,01 H 6,13 Gef. C 73,12 H 6,17

1,2¹,6¹-Trioxy-4-tert.-amyl-2,6-dimethyl-benzol

Ansatz und Aufarbeitung wie oben. Zur Reinigung kristallisiert man mehrmals aus der 500-fachen Menge tiefsiedenden Petroläther um. Weiße Nadeln oder Plättchen, Schmelzpunkt 48°.

3,984 mg Subst.: 10,13 mg CO₂, 3,24 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₃ Ber. C 69,59 H 8,99 Gef. 69,38 H 9,10

Abspaltungsversuche (Härtungsprozeß)

Nachstehend bringen wir einen Auszug unserer Bestimmungen der beim Erhitzen von Phenol-dialkoholen (Härtungsvorgang) abgespaltenen Mengen von Formaldehyd und Wasser. Die Werte, die bei der Bestimmung bei höheren Temperaturen erhalten werden, sind etwas höher als die für 1 Mol Wasser berechneten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen Temperaturen außer Formaldehyd und Wasser auch schon geringe Mengen von Phenol-dialdehyden abgespalten werden. Makroanalytisch (Bestimmung des Gewichtsverlustes, titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds) ist die Ermittlung des Wassers in den meisten Fällen schwer durchführbar, da beim Härtungsvorgang starkes Schäumen eintritt.

1. p-Kresoldialkohol

a) Makroanalytisch (Versuchsdauer 3 Stunden)

Einw.	Temp.	mg CH ₂ O	Mol CH ₂ O
1,5938 g	180°	181,9	0,64

b) Mikroanalytisch (Versuchsdauer 1 Stunde)

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
18,822 mg	150°	2,74	3,10	0,55	0,99
23,914 mg	180°	4,21	4,64	0,67	1,13

2. p-Cyclohexylphenoldialkohol

Mikroanalytisch, stufenweise Abspaltung, Versuchsdauer pro Stufe 1/2 Stunde

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
19,878 mg	130°	0,11	1,41	0,03	0,90
	150°	0,06	0,09	0,016	0,04
	170°	0,35	0,26	0,095	0,08
	195°	1,16	0,71	0,314	0,15
Summe:		1,68	2,47	0,455	1,17

3. p-Chlorphenoldialkohol

Makroanalytisch (Versuchsdauer 3 Stunden)

Einw.	Temp.	mg CH ₂ O	Mol CH ₂ O
1,233 g	160°	37,4	0,19
1,384 g	180°	41,9	0,19
1,062 g	210°	32,9	0,195

4. Dialkohol des Hydrochinonmonomethyläthers

Makroanalytisch (Versuchsdauer 3 Stunden)

Einw.	Temp.	mg CH ₂ O	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
0,5487 g	132°	14,90	63,3	0,17	1,20
0,5010 g	160°	14,95		0,18	

5. Toluolsulfonsäureester des p-Kresoldialkohols

Bis 200° wird weder Wasser noch Formaldehyd abgespalten.

a) Makroanalytisch (Versuchsdauer 3 Stunden)

Einw.	Temp.	mg CH ₂ O	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
1,0146 g	235°	—	75,80	—	1,34

b) Mikroanalytisch (Versuchsdauer 1 Stunde)

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
54,000 mg	204°	0,36	3,38	0,05	1,07
29,300 mg	214°	0,48	2,05	0,12	1,13

Hydrochinon-monomethyl-äther-2,6-dialdehyd

Dieser Dialdehyd wurde durch Oxydation des p-Toluolsulfonsäureesters des Hydrochinon-monomethyl-ätherdialkohols analog den Angaben zur Darstellung des Oxyvitinaldehyds von F. Ullmann und K. Brittnner⁴⁾ gewonnen.

Der auf dem üblichen Wege dargestellte Ester krystallisiert in gelblichen Nadeln, die bei 134° schmelzen.

3,867 mg Subst.: 8,01 mg CO₂, 1,83 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₈ O ₆ S	Ber. C 56,77	H 5,36
	Gef. „ 56,50	„ 5,30

Zur Überführung in den Ester des Dialdehyds wurde der Toluolsulfonsäureester in siedender Lösung in Eisessig mit Natriumbichromat oxydiert. Beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsprodukt in weißen Nadeln ab. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 121,5°.

3,702 mg Subst.: 7,82 mg CO₂, 1,36 mg H₂O.

C ₁₀ H ₁₄ O ₆ S	Ber. C 57,47	H 4,22
	Gef. „ 57,61	„ 4,11

Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde auf dem üblichen Wege das Dioxim dargestellt. Weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 158°.

4,473 mg Subst.: 8,65 mg CO₂, 1,73 mg H₂O. — 4,535 mg Subst.: 0,310 ccm N (13°, 730 mm).

C ₁₆ H ₁₆ O ₆ N ₂ S	Ber. C 52,73	H 4,42	N 7,69
	Gef. „ 52,74	„ 4,33	„ 7,84

Der 2,6-Dialdehyd des Hydrochinon-monomethyl-äthers wurde durch Verseifung seines p-Toluolsulfonsäureesters mit der 3-fachen Menge konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gewonnen. Zur Abscheidung verdünnt man mit Eiswasser und reinigt die in gelbbraunen Plättchen abgeschiedene Substanz durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder durch Sublimieren i. V. im Kohlendioxidstrom. Schmp. 138°.

3,854 mg Subst.: 8,47 mg CO₂, 1,53 mg H₂O.

C ₉ H ₈ O ₄	Ber. C 59,98	H 4,48
	Gef. „ 59,94	„ 4,44

Das auf die übliche Weise dargestellte Dioxim krystallisiert aus Wasser in schwach braungelben Nadeln. Schmp. 190°.

5,826 mg Subst.: 0,685 ccm N (14°, 728 mm).

C ₉ H ₁₀ O ₄ N ₂	Ber. N 13,33	Gef. N 13,39
--	--------------	--------------

Darstellung des Hydrochinon-monomethyl-äther-2,6-dialdehyds durch Verharzen des Hydrochinon-monomethyl-äther-dialkohols

Der Dialkohol wird im Schiffchen im Sublimationsrohr (CO₂-Strom) allmählich auf 160° erhitzt. Schon bei 140° beginnt die Abspaltung des Dialdehyds, die Hauptmenge geht bei 145—160° über und schlägt sich an den kalten Stellen des Rohres in gelben Nadeln nieder. Man reinigt durch Umfällen aus alkalischer Lösung und durch Sublimieren i. V. im Kohlendioxidstrom. Gelbe Nadeln, Schmp. 137,5°. Der Mischschmelzpunkt mit der nach oben angegebener Vorschrift dargestellten Substanz liegt bei der gleichen Temperatur. Ausbeute gering.

Die neue Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schon in der Kälte mit gelber Farbe löslich; wäßrige Natronlauge löst mit orange-gelber Farbe, Eisenchlorid färbt die Lösung in Wasser olivgrün.

3,901 mg Subst.: 8,59 mg CO₂, 1,52 mg H₂O.

C ₉ H ₅ O ₄	Ber. C 59,98	H 4,48
	Gef. „ 60,06	„ 4,36

Das Dioxim erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem früher dargestellten identisch.

5,537 mg Subst.: 0,637 ccm N (11°, 730 mm).

C ₉ H ₁₀ O ₄ N ₂	Ber. N 13,33	Gef. N 13,28
--	--------------	--------------

Oxyvitin-aldehyd als Nebenprodukt der Verharzung des p-Kresoldialkohols

Auf die gleiche Weise wie bei der Verharzung des Hydrochinon-monomethyl-äther-dialkohols läßt sich aus dem p-Kresoldialkohol der Oxyvitin-aldehyd gewinnen. Das Sublimationsprodukt ist aber schwer zu reinigen. Am besten erhält man es durch Sublimation i. V. im Kohlendioxidstrom rein. Ausbeute gering. Nach mehrmaligem Sublimieren bildet die Substanz gelblich-weiße Nadeln, die bei 126° schmelzen. Sie weisen die gleichen Eigenschaften auf wie der zum Vergleich nach der Vorschrift von Ullmann und Brittner⁴⁾ durch Oxydation des p-Toluolsulfonsäureesters des p-Kresoldialkohols dargestellte Oxyvitin-aldehyd mit dem Schmp. 131°. Unser Präparat färbt ebenso wie der Oxyvitin-aldehyd in schwach essigsaurer Lösung Schafwolle gelb und löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz. Der Mischschmelzpunkt der beiden Präparate liegt bei 128°.

4,619 mg Subst.: 11,07 mg CO₂, 1,98 mg H₂O.

C ₉ H ₅ O ₃	Ber. C 65,83	H 4,92
	Gef. „ 65,36	„ 4,80

Der Oxyvitin-aldehyd entsteht in der gleichen Ausbeute auch bei der Verharzung des p-Kresoldialkohols im Kohlendioxid- oder Stickstoffstrom.

p-Cyclohexyl-phenol-2,6-dialdehyd

Der Dialdehyd wurde zunächst analog der Vorschrift von Ullmann und Brittner⁴⁾ aus dem p-Toluolsulfonsäureester des p-Cyclohexylphenoldialkohols durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig dargestellt.

Der erhaltene p-Toluolsulfonsäureester des Dialdehyds krystallisiert aus Wasser in weißen Plättchen. Schmp. 133°.

4,528 mg Subst.: 10,84 mg CO₂, 2,31 mg H₂O.

C ₂₁ H ₂₂ O ₅ S	Ber. C 65,25	H 5,74
	Gef. „ 65,29	„ 5,71

Zur Gewinnung des Dialdehyds wurde der Ester bei Zimmertemperatur mit konz. Schwefelsäure verseift. Zur Reinigung krystallisiert man die neue Verbindung aus verdünntem Alkohol um. Gelbe Plättchen, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure zitronengelb löslich. Schmp. 113°. Schafwolle wird in essig-saurer Lösung gelb gefärbt.

4,795 mg Subst.: 12,65 mg CO₂, 2,93 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₆ O ₃	Ber. C 72,37	H 6,95
	Gef. „ 71,95	„ 6,84

Beim Verharzen des p-Cyclohexyl-phenol-dialkohols durch allmähliches Erhitzen auf etwa 200° erhält man ein gelbes krystallines Sublimat, das alle Eigenschaften des oben beschriebenen Dialdehyds aufweist. Man reinigt es durch Sublimieren i. V. Ausbeute gering.

p-Chlorphenol-2,6-dialdehyd

Auch diese in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung wurde durch Oxydation des p-Toluolsulfosäureesters des p-Chlorphenoldialkohols und nachfolgende Verseifung gewonnen.

Der p-Toluolsulfosäureester des p-Chlorphenoldialkohols krystallisiert aus Toluol in weißen Plättchen, die bei 151° schmelzen.

4,429 mg Subst.: 8,64 mg CO₂, 1,75 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₃ O ₅ ClS	Ber. C 52,54	H 4,41
	Gef. „ 53,20	„ 4,43

Zur Oxydation fügt man zu einer siedenden Lösung von 3 g des Esters in 15 g Eisessig 2,7 g gepulvertes Natriumbichromat in kleinen Anteilen zu. Das beim Erkalten abgeschiedene Produkt krystallisiert man aus verd. Alkohol um. Gelbliche Nadeln, Schmp. 123°.

4,797 mg Subst.: 9,33 mg CO₂, 1,33 mg H₂O.

C ₁₅ H ₁₁ O ₅ ClS	Ber. C 53,17	H 3,27
	Gef. „ 53,05	„ 3,10

Durch Verseifung des Oxydationsproduktes mit kalter, konz. Schwefelsäure erhält man den p-Chlorphenol-2,6-dialdehyd. Die neue Verbindung krystallisiert aus verd. Alkohol in gelben Nadeln. Sie kann auch durch Sublimation i. V. gereinigt werden. In verd. Natronlauge ist sie mit intensiv gelber Farbe löslich, Schafwolle wird in schwach saurer Lösung gelb gefärbt. Schmp. 126°.

3,767 mg Subst.: 7,21 mg CO₂, 0,84 mg H₂O. — 5,947 mg Subst.: 4,58 mg AgCl.

C ₈ H ₅ O ₃ Cl	Ber. C 52,03	H 2,73	Cl 19,22
	Gef. „ 52,20	„ 2,50	„ 19,05

Das auf die übliche Weise dargestellte Dioxim krystallisiert aus verd. Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmp. 203—204°.

5,135 mg Subst.: 0,563 ccm N (13°, 739 mm).

C ₈ H ₇ O ₃ N ₂ Cl	Ber. N 13,06	Gef. N 12,67
--	--------------	--------------

Beim Verharzen des p-Chlorphenol-dialkohols durch allmähliches Erhitzen auf 180° erhält man eine geringe Menge eines gelben, krystallinen Sublimates, das nach Reinigung durch mehrmaliges Sublimieren im CO₂-Strom i. V. alle Eigenschaften des oben beschriebenen Dialdehyds aufweist.

Verseifung des alkalilöslichen Teiles
eines aus p-Kresoldialkohol durch Erwärmen auf 140°
dargestellten Harzes

Eine Lösung von 12 g des oben bezeichneten Harzes in 80 ccm Benzol wurde 1 Stunde mit 200 ccm 3%-iger wäßriger Natronlauge geschüttelt. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Essigsäure erhält man ein weißes, körniges Produkt, das nach Trocknen i. V. bei Zimmertemperatur über konz. Schwefelsäure bei etwa 70° schmilzt. Ausbeute 2,5 g. Die alkoholische Lösung der Substanz färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett.

1,2 g des alkalilöslichen Harzanteiles wurde in 10 g siedendem Eisessig gelöst und in die erkaltete Lösung bis zur Sättigung Bromwasserstoff eingeleitet. Man läßt einige Stunden stehen und verdünnt dann mit Wasser. Die i. V. bei Zimmertemperatur getrocknete weiße Fällung extrahiert man mit Ligroin. Das beim freiwilligen Eindunsten des Lösungsmittels erhaltene krystalline Produkt wird durch mehrmaliges Sublimieren i. V.

im CO_2 -Strom gereinigt. Weiße Nadeln, Schmp. 114° . Ausbeute 0,3 g. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach K. Auwers aus p-Kresoldialkohol dargestellten Dibromid liegt ebenfalls bei 114° .

Der alkaliumlösliche Harzanteil gibt, unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Bromwasserstoffsäure behandelt, nur eine geringe Menge des Dibromides.

Die Mikroanalysen wurden von den Herren Dr. Franz Hanus und chem. Erich Fuchs ausgeführt.