

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität
Graz

Beitrag zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen

(2. Mitteilung)

Von **Franz Hanus** und **Erich Fuchs**

(Mitbearbeitet von **Erich Ziegler**)

(Eingegangen am 27. Juli 1938)

Im Anschluß an die Arbeit von A. Zinke, F. Hanus und E. Ziegler¹⁾ über den Härtingsprozeß von Phenol-Formaldehyd-Harzen haben wir den Versuch unternommen, die dort gewonnenen Erkenntnisse weiter auszubauen. Auf Grund von an p-substituierten Phenoldialkoholen (I) durchgeführten quantitativen Abspaltungsversuchen, die eine stufenweise Abspaltung von Wasser und Formaldehyd ergaben, wurde in der erwähnten Arbeit geschlossen, daß die erste Stufe des Verharzungsprozesses eine Verätherungsreaktion (II) darstellt.

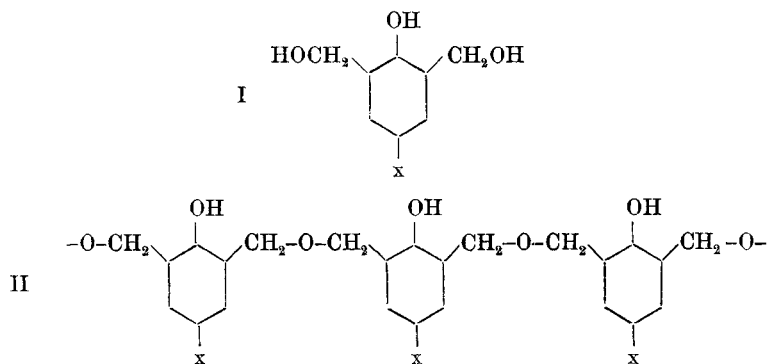
Um zu zeigen, daß dieser stufenweise Ablauf des Härtingsprozesses nicht nur für die in jener Arbeit angeführten Beispiele zutrifft und um feststellen zu können, in welchem Maße ein Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Abspaltung einerseits und dem Schmelzpunkt, bzw. dem Molekulargewicht der Dialkohole andererseits besteht, haben wir nach dem Verfahren von Lederer²⁾ und Manasse³⁾ eine Reihe von neuen p-Alkyl-phenoldialkoholen dargestellt und ihr Verhalten beim Erhitzen ebenfalls quantitativ verfolgt. Es handelt sich dabei um die in der Literatur noch nicht beschriebenen Di-

¹⁾ Zinke, Hanus u. Ziegler, J. prakt. Chem. [2] 152, 126 (1939).

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

³⁾ Manasse, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2409 (1894).

alkohole des p-Äthylphenoles (I, $x = C_2H_5$), p-n.-Propylphenoles (I, $x = C_3H_7$), p-n.-Butylphenoles (I, $x = C_4H_9$) und des p-tert.-Butylphenoles (I, $x = C(CH_3)_3$), deren Darstellung und Eigenschaften im experimentellen Teil beschrieben sind.



Es zeigte sich nun bei allen von uns durchgeführten Abspaltungsversuchen eine vollkommene Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ersten Arbeit. Wir erhielten zwar nicht die scharfe Trennung der beiden Stufen, wie sie der p-Cyclohexyl-phenoldialkohol¹⁾ gibt, aber man erkennt aus den im experimentellen Teil herausgegriffenen Beispielen ganz klar, daß bei tiefer Temperatur die Menge des abgespaltenen Wassers und bei höherer die des Formaldehydes überwiegt.

Es scheint eine gewisse Abhängigkeit des Eintrittes der Formaldehydabspaltung von der Größe des p-Substituenten vorzuliegen. Beim p-Kresol-dialkohol tritt die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd fast bei gleicher Temperatur ein (vgl. Tab. 7 im experimentellen Teil). Allerdings verläuft die Wasserabspaltung bei Temperaturen, die knapp über dem Schmelzpunkt liegen, rascher, so daß auch in diesem Falle die stufenweise Abspaltung experimentell festgestellt werden kann. Mit zunehmender Größe des p-Substituenten tritt die stufenweise Abspaltung deutlicher hervor, unabhängig vom Schmelzpunkt der untersuchten Dialkohole. Fast bei allen untersuchten Verbindungen tritt die Wasserabspaltung bei etwa 110—130° ein, die Temperatur, bei der die Form-

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 327.

aldehydabspaltung beginnt, liegt um so höher, je größer die Atomsumme des p-Substituenten ist.

Daß jedoch nicht nur die Atomsumme der p-Substituenten, sondern auch ihre Konstitution für den Verlauf der Verharzung von Bedeutung ist, erkennt man beim Vergleich der Ergebnisse, die die Abspaltungsversuche mit p-p- und p-tert. Butylphenoldialkohol ergaben. Sowohl die Abspaltung des Wassers als auch die des Formaldehydes beginnt bei der Verbindung mit dem tert. Substituenten wesentlich früher, womit auch die besondere Eignung als Kunstharzbasis zusammenhängen dürfte. Wir hatten die Absicht, unsere Versuche auch auf die beiden anderen isomeren Butylphenoldialkohole auszudehnen, um einen besseren Einblick in den Zusammenhang zwischen Konstitution und Ablauf des Verharzungsprozesses zu gewinnen, doch scheiterte dies an der Schwierigkeit der Darstellung des p-iso- und des p-sek.-Butylphenoldialkoholes. (Die zu erwartenden Dialkohole besitzen sehr niedrige Schmelzpunkte, so daß schon geringfügige Beimengungen fremder Stoffe dem Erstarren der erhaltenen Produkte hinderlich sind.)

In der ersten Arbeit wurden auch Abspaltungsversuche mit dem p-Toluolsulfonsäureester des p-Kresoldialkoholes beschrieben. Wir führten nun analoge Versuche mit den Toluolsulfonsäureestern des p-Cyclohexyl-phenoldialkoholes und des p-Äthylphenoldialkoholes durch und fanden auch hier in völliger Übereinstimmung mit den früher erhaltenen Ergebnissen, daß 1 Mol Wasser und praktisch kein Formaldehyd abgespalten wird. Alle Abspaltungsergebnisse wurden nach der in der ersten Arbeit beschriebenen mikroanalytischen Methode gewonnen.

Unsere weiteren Untersuchungen galten nun der ersten Stufe des Verharzungsprozesses, also den Produkten, die nur durch Wasserabspaltung aus den Dialkoholen entstehen. In der ersten Arbeit wurde bereits angenommen, daß bei der Wasserabspaltung aus den Alkoholgruppen Ätherbrücken gebildet werden. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, daß der alkalilösliche Teil eines bei tiefer Temperatur gewonnenen p-Kresoldialkohol-Harzes bei der Spaltung mit Bromwasserstoffsäure das dem Dialkohol entsprechende Dibromid ergab. Da

beim p-Kresoldialkohol die Abspaltung von Formaldehyd schon beginnt, bevor das ganze Wasser frei geworden ist, gelingt es hier nicht ein Produkt zu fassen, in dem vorwiegend die erste Stufe vorliegt.

Wir wählten daher für unsere Versuche den p-Cyclohexyl-phenoldialkohol, der bei 150° beinahe keinen Formaldehyd, aber fast 1 Mol Wasser abspaltet. Das bei 140° gewonnene Produkt gab bei der Spaltung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig in einer Ausbeute von 35% einen kristallisierten bromhaltigen Körper, der für den Fall, daß die Ätherbrückentheorie richtig ist, nur ein 1-Oxy-2¹, 6¹-dibrom-2,6-dimethyl-4-cyclohexyl-benzol sein konnte. Da diese Verbindung in der Literatur noch nicht beschrieben ist, stellten wir sie nach den Angaben von Auwers¹⁾ aus dem p-Cyclohexyl-phenoldialkohol dar. Die beiden Verbindungen erwiesen sich als identisch und es kann dieser Versuch infolge der guten Ausbeute an Dibromid als weiterer Beweis gelten, daß bei der Abspaltung von Wasser Ketten mit Ätherbrücken gebildet werden.

Noch günstiger als beim p-Cyclohexyl-phenoldialkohol liegen die Voraussetzungen für die Verseifungsversuche mit den ätherartigen Produkten der ersten Reaktionsstufe bei den Toluolsulfonsäureestern der Phenoldialkohole. Wie wir oben anführten, ist beim Erhitzen dieser Ester die Reaktion mit der Wasserabspaltung beendet. Die entstehenden Produkte sind, wohl infolge des Fehlens der freien phenolischen Hydroxyle, weniger empfindlich als die entsprechenden Abkömmlinge der Phenoldialkohole. Soweit diese überhaupt einigermaßen einheitlich entstehen, sind sie schwer bearbeitbar, da der Verharzungsprozeß vor allem unter dem Einfluß von Säuren leicht weiter läuft.

Da alle Abspaltungsversuche, die wir mit verschiedenen Toluolsulfonsäureestern ausführten, ähnliche Ergebnisse hatten, führten wir die folgenden Versuche mit der am leichtesten zugänglichen Verbindung, dem p-Kresoldialkohol-toluolsulfonsäureester durch. Das ätherartig aufgebaute Produkt erhielten wir durch Erhitzen des Esters auf 204°, wobei 1 Mol Wasser

¹⁾ Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2524 (1907).

abgespalten wird. Bei der darauf folgenden Verseifung mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig bildet sich in sehr guter Ausbeute (50% Rohprodukt) der Toluolsulfonsäureester des 1-Oxy-2¹,6¹-dibrom-2,4,6-trimethyl-benzols. Daß dem Verseifungsprodukt auch wirklich die angegebene Struktur zukommt, bewiesen wir dadurch, daß wir auf reinen p-Kresoldialkohol-toluolsulfonsäureester unter den üblichen Bedingungen Bromwasserstoff einwirken ließen. Mischschmelzpunkt und Analyse ergaben die Identität der beiden Verbindungen. Es kann demnach kein Zweifel mehr sein, daß die erste Stufe des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen eine Verätherungsreaktion darstellt.

Über weitere Versuche in der gleichen Richtung wird in einer der folgenden Mitteilungen berichtet werden.

Unserem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Alois Zinke, danken wir für die rege Förderung und die Überlassung des Gebietes dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil mit Unterstützung der Beckacite-Kunstharzfabrik Wien-Hamburg durchgeführt, wofür wir unseren Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche

p-Äthylphenoldialkohol (I, $x = C_2H_5$)

0,1 Mol p-Äthylphenol, 0,1 Mol Natronlauge (10%-ige wäßrige Lösung) und 0,2 Mol Formaldehyd (40%-ige Lösung) 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird von der Flüssigkeit getrennt und mit verd. Salzsäure zersetzt. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Benzol oder einer Mischung Essigester-Petroläther. Weiße Nadeln vom Schmp. 85,8—86,6°.

4,396 mg Subst.: 10,65 mg CO₂, 3,00 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₃ Ber. C 65,89 H 7,75 Gef. C 66,07 H 7,64

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Essigester, Benzol und ist unlöslich in Petroläther. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine blaugrüne Färbung.

Das Natriumsalz des p-Äthylphenoldialkoholes krystallisiert aus Alkohol in weißen Plättchen.

Zur Charakterisierung der neuen Verbindung wurde der p-Toluol-sulfonsäureester nach den von Ullmann und Brittner¹⁾ für die Darstellung des p-Kresolesters gemachten Angaben dargestellt. Er kristallisiert aus Benzol in weißen Plättchen. Schmp. 130—131°.

4,429 mg Subst.: 9,89 mg CO₂, 2,33 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₅S Ber. C 60,68 H 5,99 Gef. C 60,90 H 5,88

p-n.-Propylphenoldialkohol (I, x=C₃H₇)

Ansatz und Aufarbeitung wie beim Äthylphenoldialkohol beschrieben. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 85,4—85,8°.

4,130 mg Subst.: 10,24 mg CO₂, 2,99 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₃ Ber. C 67,30 H 8,22 Gef. C 67,62 H 8,10

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine grüne Färbung. Der Dialkohol löst sich schon in der Kälte leicht in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und ist unlöslich in Petroläther.

p-n.-Butylphenoldialkohol (I, x=C₄H₉)

Ansatz und Aufarbeitung wie oben. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert.

Weißer Nadeln vom Schmp. 67—67,4°.

4,392 mg Subst.: 11,02 mg CO₂, 3,34 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃ Ber. C 68,52 H 8,63 Gef. C 68,43 H 8,51

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine grünblaue Färbung. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Propylphenoldialkohol.

p-tert.-Butylphenoldialkohol (I, x=C(CH₃)₃)

Ansatz wie oben. Nach 5-tägigem Stehen beginnt das Natriumsalz auszukristallisieren. Zur vollständigen Abscheidung wird die Lösung mit Kochsalz gesättigt. Das abgetrennte Natriumsalz vorsichtig unter Eiskühlung zersetzen. Aus dem Rohprodukt erhält man den Dialkohol durch Umkrystallisieren aus Ligroin in langen weißen Nadeln. Schmp. 74 bis 75°.

3,824 mg Subst.: 9,60 mg CO₂, 2,93 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃ Ber. C 68,52 H 8,63 Gef. C 68,47 H 8,57

¹⁾ Ullmann u. Brittner, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2539 (1909).

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen tiefsiedenden organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löst sie sich in Ligroin und Petroläther. Aus Benzol krystallisiert sie mit Krystallbenzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue Färbung.

Der p-Toluolsulfonsäureester schmilzt bei 140°, konnte aber trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol oder Essigester nicht vollkommen analysenrein erhalten werden.

4,326 mg Subst.: 9,81 mg CO₂, 2,66 mg H₂O.

C₁₉H₂₄O₃S Ber. C 62,59 H 6,64 Gef. C 61,85 H 6,88

Abspaltungsversuche

Die folgenden Tabellen bringen einige Beispiele der von uns durchgeführten Verharzungsversuche. Die Bestimmung der Wasser- und Formaldehydmengen geschah auf mikroanalytischem Wege, nach der in der Arbeit von Zinke, Hanus und Ziegler¹⁾ beschriebenen Methode. Die Versuchsdauer von Stufe zu Stufe betrug jedesmal eine halbe Stunde.

1. p-Äthylphenoldialkohol (Schmp. 85,8—86,6°)

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
23,334 mg	100°	0,10	0,46	0,018	0,182
	130	0,22	1,37	0,039	0,555
	150	0,75	0,96	0,133	0,282
	170	1,04	0,75	0,185	0,139
	Summe:	2,11	3,54	0,375	1,158

2. p-n.-Butylphenoldialkohol (Schmp. 67—67,4°)

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
19,576 mg	105°	0,29	0,46	0,071	0,203
	130	0,17	0,81	0,041	0,441
	150	0,57	0,66	0,139	0,256
	160	0,80	0,51	0,195	0,107
	Summe:	1,83	2,44	0,446	1,007

3. p-tert.-Butylphenoldialkohol (Schmp. 74—75°)

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
24,415 mg	110°	0,18	1,24	0,035	0,559
	125	0,26	0,91	0,051	0,382
	140	0,77	0,61	0,151	0,139
	155	1,36	0,71	0,266	0,072
	Summe:	2,57	3,47	0,503	1,152

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 327.

4. p-Phenylphenoldialkohol (Schmp. 110—111,5°)

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
22,724 mg	125°	0,40	1,12	0,092	0,540
	140	0,13	0,52	0,030	0,264
	160	0,23	0,31	0,053	0,124
	180	0,97	0,67	0,223	0,152
	Summe:	1,73	2,62	0,398	1,080

5. p-Toluolsulfonsäureester des p-Äthylphenoldialkoholes (Schmp. 130—131°)

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
23,915 mg	150°	0,26	0,21	0,083 ¹⁾	0,078 ¹⁾
	170	0,09	0,68	0,029	0,499
	190	0,15	0,84	0,048	0,609
Summe ohne 1. Stufe:		0,24	1,52	0,077	1,108

6. p-Toluolsulfonsäureester des p-Cyclohexyl-phenoldialkoholes (Schmp. 162—162,5)

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol CH ₂ O	Mol H ₂ O
52,028 mg	180°	0,46	1,40	0,078	0,504
	195	0,25	1,22	0,043	0,466
	210	0,28	0,49	0,048	0,158
	Summe:	0,99	3,11	0,169	1,128

7. Übersicht

In der ersten Rubrik sind die p-Substituenten (x) der Dialkohole (I) nach der Größe der Atomsumme geordnet, die zweite gibt die Schmelzpunkte an, in der dritten und vierten sind die Temperaturstufen verzeichnet, bei denen 50—60% des Wassers bzw. Formaldehydes freigeworden sind und die letzte Rubrik enthält die Temperaturdifferenz zwischen der Wasser- und Formaldehydabspaltung (vgl. umstehende Tabelle).

Dibromid des p-Cyclohexyl-phenoldialkoholes
(1-Oxy-2¹,6¹-dibrom-2,6-dimethyl-4-cyclohexyl-benzol)

4 g Cyclohexyl-phenoldialkohol in 15 ccm Eisessig aufgeschlämmt und 15 Min. wasser- und bromfreier Bromwasser-

¹⁾ CO₂ und H₂O der 1. Stufe dürften nicht von abgespaltenem Wasser und Formaldehyd stammen, sondern dadurch entstehen, daß geringfügige Spuren des Körpers sublimieren und verbrannt werden.

x	Schmp.	H ₂ O	CH ₂ O	Differenz
CH ₃	130°	135°	145°	10°
C ₂ H ₅	86	130	150	20
C ₃ H ₇	85	130	155	25
C ₄ H ₉	67	130	150	20
C(CH ₃) ₃	74	110	140	30
C ₆ H ₆	110	125	170	45
C ₆ H ₁₁	106	130	180	50
CH ₂ -C ₆ H ₆	86	125	170	45

stoff eingeleitet. Nach einigen Minuten ist der Dialkohol vollständig gelöst. Aus der gelben Lösung scheidet sich nach kurzem Stehen das Dibromid ab und wird durch oftmaliges Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther analysenrein erhalten. Schmp. 81,8°.

4,616 mg Subst.: 7,87 mg CO₂, 1,99 mg H₂O. — 4,709 mg Subst.: 4,86 mg AgBr.

C ₁₄ H ₁₈ OBr ₂	Ber.	C 46,41	H 5,01	Br 44,16
	Gef.	„ 46,50	„ 4,82	„ 43,92

Darstellung des Dibromides aus der ersten Stufe des Härtungsprozesses

7,5 g Cyclohexyl-phenoldialkohol wurden im Kohlendioxydstrom erhitzt und die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd quantitativ verfolgt. Nach 1-stündigem Erhitzen auf 140° war 1 Mol Wasser und praktisch kein Formaldehyd abgespalten, so daß die Annahme berechtigt ist, daß dieses Produkt in der Hauptmenge aus einer ätherartig aufgebauten Verbindung besteht.

6,8 g dieses Harzes wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur $\frac{1}{2}$ Stunde wasser- und bromfreier Bromwasserstoff eingeleitet. Beim Verdünnen mit Wasser entstand eine graue, harzartige Masse, die nach sorgfältigem Trocknen i. V. in siedendem Benzol gelöst wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhielten wir eine Krystallmasse, die durch harzige Beimengungen stark verunreinigt war. Durch Waschen mit kaltem Petroläther konnten wir die weißen Krystalle rein erhalten (3,6 g). Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther erhielten wir ein Produkt, dessen Identität mit dem Dibromid des p-Cyclohexyl-phenol-

dialkoholes durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse erwiesen ist. Schmp. 80—81°, Mischschmp. 80—81°.

5,938 mg Subst.: 10,27 mg CO₂, 2,69 mg H₂O.

C₁₄H₁₈OBr₂ Ber. C 46,41 H 5,01 Gef. C 47,17 H 5,07

Spaltung des aus p-Kresoldialkohol-toluolsulfonsäureester gewonnenen Harzes mit Bromwasserstoff

4,7158 g Toluolsulfonsäureester des p-Kresoldialkoholes wurden 1 Stunde im Kohlendioxidstrom auf 204° erhitzt. Die Menge des dabei abgespalteten Wassers betrug 0,2725 g (1,03 Mol).

4 g des entstandenen Harzes wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und wie oben beschrieben mit Bromwasserstoff behandelt. Nach längerem Durchleiten von Luft krystallisiert die Hauptmenge des entstandenen Produktes in weißen Nadeln aus, der Rest wird durch Fällung mit Wasser gewonnen. Ausbeute an Rohprodukt: 50% d. Th. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisieren aus Ligroin. Schmp. 122°.

4,382 mg Subst.: 6,92 mg CO₂, 1,34 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₃Br₂S Ber. C 42,86 H 3,60 Gef. C 43,07 H 3,42

Um zu beweisen, daß das erhaltene Spaltprodukt das Dibromid des p-Kresoldialkohol-toluolsulfonsäureesters ist, stellten wir die Verbindung auch aus dem reinen Ester her.

Dibromid des p-Kresoldialkohol-toluolsulfonsäureesters

Der p-Toluolsulfonsäureester des p-Kresoldialkoholes wurde in der oben angegebenen Weise mit Bromwasserstoff behandelt. Das aus Ligroin umkrystallisierte Produkt ist mit der oben gewonnenen Verbindung identisch. Schmp. 122,3—222,5°, Mischschmp. 122°.

4,725 mg Subst.: 7,41 mg CO₂, 1,50 mg H₂O. — 3,553 mg Subst.: 3,00 mg AgBr.

C₁₀H₁₆O₃Br₂S Ber. C 42,86 H 3,60 Br 35,68
Gef. „ 42,77 „ 3,55 „ 35,93