

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität  
Graz

## Beitrag zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehydharzen

(3. Mitteilung)

Von **Franz Hanus**

(Eingegangen am 9. Dezember 1940)

In den beiden ersten Arbeiten<sup>1,2)</sup> haben wir das Verhalten der reinen p-substituierten Phenoldialkohole beim Erhitzen eingehend untersucht. Zur quantitativen Bestimmung der abgespaltenen Mengen von Wasser und Formaldehyd benützten wir eine mikroanalytische Methode, die bei geringem Bedarf an Substanz genaue Ergebnisse lieferte. Vor allem hatten wir aber mit Hilfe dieses Verfahrens die Möglichkeit, bei genauer Kontrolle der Temperatur das Erhitzen der Dialkohole in Stufen vorzunehmen. Da jedoch, wie wir schon in der ersten Arbeit beschrieben haben, aus dem Reaktionsprodukt bei höherer Temperatur die entsprechenden p-subst. Phenoldialdehyde heraus sublimieren, nach unserer Methode normal verbrannt werden und dadurch zu hohe Wasser- und Formaldehydwerte verursachen, sind die bei höherer Temperatur gewonnenen Ergebnisse keinesfalls ein absolutes Maß für die Mengen der abgespaltenen Produkte, sondern können nur zum gegenseitigen Vergleich des Reaktionsverlaufes dienen. Die absolute Menge des abgespaltenen Wassers scheint bei allen p-subst. Phenoldialkoholen etwas mehr als ein Mol zu betragen, die des Formaldehydes aber ist in starkem Maße abhängig von der Art bzw. Geschwindigkeit des Erhitzens. (Be-

---

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

<sup>2)</sup> Hanus u. Fuchs, J. prakt. Chem. [2] 153, 327 (1939).

sonders deutlich tritt dies beim p-Kresoldialkohol in Erscheinung.) Die erhaltenen Werte für Formaldehyd gelten daher nur für Versuche, die unter den gewählten Bedingungen ausgeführt wurden.

Mit unserer Methode gelang es uns aber eindeutig, den Nachweis zu erbringen, daß die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd nicht in gleichem Maße nebeneinander vor sich geht, sondern daß zuerst nur Wasser abgespalten wird. Durch Reihenversuche konnten wir ermitteln, daß die Temperatur, bei der Formaldehyd frei wird, von der Art des p-Substituenten abhängig ist, das heißt, daß mit zunehmender Größe des Substituenten die Temperaturdifferenz zwischen dem Auftreten von Wasser und dem von Formaldehyd größer wird. Daß außerdem die Konstitution des Substituenten von Einfluß ist, zeigten die Abspaltungsergebnisse von p-n.- und p-tert. Butylphenoldialkohol. Auf Grund dieser Feststellung nahmen wir an, daß die erste Stufe des Verharzungsprozesses durch eine ätherartige Verknüpfung der Dialkoholmoleküle charakterisiert ist. Ein ideales Bild vom Reaktionsverlauf beim Härtingsprozeß gibt der p-Cyclohexylphenol-dialkohol, bei dem zwischen Wasser- und Formaldehydabspaltung ein Temperaturintervall von ungefähr  $40^{\circ}$  liegt. Aus diesem Grunde konnten wir an diesem Beispiel durch Spaltung des bei niedrigerer Temperatur gewonnenen Harzes mit Bromwasserstoff die Existenz der Ätherbrücken auch eindeutig nachweisen.

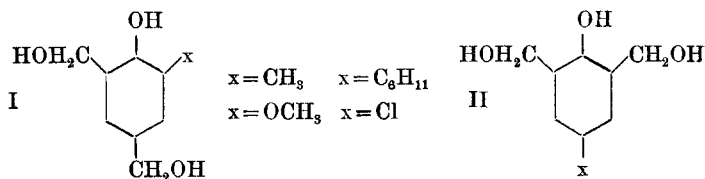
Da wir bisher nur p-subst. Phenoldialkohole untersucht haben, habe ich die Versuche auch auf die entsprechenden o-Verbindungen ausgedehnt, um feststellen zu können, ob die dort gewonnenen Erkenntnisse auch auf die o-subst. Phenoldialkohole übertragbar sind. Quantitative Abspaltungsversuche mit o-Verbindungen sind bisher kaum ausgeführt worden, da die Dialkohole im allgemeinen auch schwerer zugänglich sind als die der entsprechenden p-subst. Phenole. Dazu kommt, daß sie auch technisch nicht das Interesse wie die p-Verbindungen besitzen. Nur Granger<sup>1)</sup> hat die Ergebnisse von Versuchen mit p- und o-Kresoldialkohol beschrieben. Da er jedoch unter ganz anderen Bedingungen arbeitete, können die von

---

<sup>1)</sup> Granger, Ind. Engng. Chem. 29, 860 (1937); C. 1938, I, 741.

ihm erhaltenen Ergebnisse mit meinen nicht verglichen werden. Auf die Arbeiten von Granger werden wir in einer der nächsten Mitteilungen zurückkommen.

Wie aus den Tabellen im Versuchsteil ersichtlich ist, habe ich mit vier o-subst. Phenoldialkoholen Abspaltungsversuche vorgenommen und die Ergebnisse mit denen der p-Verbindungen verglichen. Es sind dies folgende Dialkohol-Paare: o-Kresol-dialkohol (I,  $x = \text{CH}_3$ ) — p-Kresol-dialkohol (II,  $x = \text{CH}_3$ ), o-Cyclohexylphenol-dialkohol (I,  $x = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) — p-Cyclohexylphenol-dialkohol (II,  $x = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ), Guajacol-dialkohol (I,  $x = \text{OCH}_3$ ) — Hydrochinonmonomethyläther-dialkohol (II,  $x = \text{OCH}_3$ ) und o-Chlorphenol-dialkohol (I,  $x = \text{Cl}$ ) — p-Chlorphenol-dialkohol (II,  $x = \text{Cl}$ ).



Von den angeführten o-subst. Phenoldialkoholen sind bisher nur der o-Kresoldialkohol und der Guajacoldialkohol in der Literatur bekannt. Ersteren hat Granger<sup>1)</sup> beschrieben, letzteren hatte schon Manasse<sup>2)</sup> isoliert, er hielt das von ihm erhaltene Produkt aber für eine Molekülverbindung von Vanillinalkohol und Formaldehyd. Erst Goethals<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß es sich dabei in Wirklichkeit um den Guajacoldialkohol handelt. Die im Versuchsteil der vorliegenden Arbeit beschriebene Darstellungsweise bzw. Isolierung des Dialkoholes hat gegenüber der von Goethals gegebenen Vorschrift den Vorzug, daß das Rohprodukt schon wesentlich reiner erhalten wird. Wenn Goethals schreibt, daß der Dialkohol in Chloroform unlöslich ist, so stimmt dies nicht mit meiner Beobachtung überein, daß zum Umkrystallisieren der Verbindung Chloroform das geeignetste Lösungsmittel darstellt.

Der o-Cyclohexylphenol-dialkohol war noch nicht bekannt, seine Darstellung und Eigenschaften sind im Versuchsteil be-

<sup>1)</sup> Granger, Ind. Engng. Chem. 24, 444 (1932); C. 1932, II, 130.

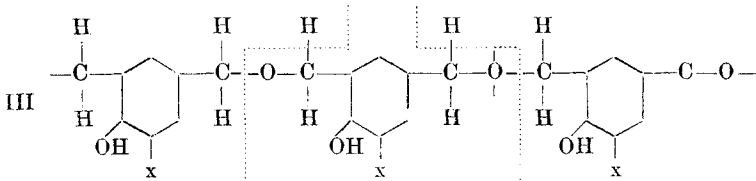
<sup>2)</sup> Manasse, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2409 (1894).

<sup>3)</sup> Goethals, Natuurwetensch. Tijdschr. 18, 249 (1936); C. 1937, I, 580.

schrieben. Bei der Oxydation mit *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium erhielt ich den erwarteten *o*-Cyclohexylphenol-dialdehyd, den ich durch die Darstellung des Dioxims charakterisiert habe.

Über die Darstellung des *o*-Chlorphenol-dialkoholes werde ich später in einer ausführlichen Arbeit über die Kondensation von *o*-Chlorphenol mit Formaldehyd berichten.

Wie beim Erhitzen der *p*-subst. Phenoldialkohole, konnte ich auch hier das Auftreten der entsprechenden Dialdehyde beobachten. Eine Isolierung der einzelnen Dialdehyde für den Vergleich mit den durch Oxydation mit *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium aus den Dialkoholen dargestellten Produkten gelang aber nicht. Es war mir lediglich der rein qualitative Nachweis mit Hilfe der verschiedenen Farbreaktionen möglich. Daß die Reindarstellung nicht gelang, ist darauf zurückzuführen, daß die entstandenen Aldehyde stärker als die der *p*-Verbindungen durch ölige Produkte verunreinigt sind. Auf Grund des schon in der ersten Arbeit gezeigten Spaltungsschemas (III) vermute ich, daß es sich bei diesen Beimengungen um Verbindungen handelt, die eine oder beide Aldehydgruppen durch Methylreste ersetzt haben. Infolge der geringen Ausbeuten an diesen Abspaltungsprodukten mußte eine genauere Untersuchung derselben unterbleiben.



In der ersten Arbeit über den Härtingsprozeß von Phenol-Formaldehydharzen brachten wir mikroanalytisch gewonnene Abspaltungsergebnisse, die wir durch Erhitzen von *p*-Kresoldialkohol auf 150 bzw. 180° erhalten haben. Da ich für den Vergleich mit dem Verhalten des *o*-Kresoldialkoholes Versuchsergebnisse heranziehen mußte, die unter gleichen Bedingungen gewonnen waren, habe ich weitere Versuche mit *p*-Kresoldialkohol ausgeführt, von denen ein Beispiel in der Tabelle im Versuchsteil wiedergegeben ist. Beim Vergleich der beiden Ergebnisse kann festgestellt werden, daß sich beim *o*-Kresol-

dialkohol, wohl auch im Zusammenhang mit dem wesentlich tieferen Schmelzpunkt, die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd innerhalb eines größeren Temperaturbereiches vollzieht, womit natürlich ein schärferes Hervortreten des stufenweisen Ablaufes der Reaktion verbunden ist.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Cyclohexylphenoldialkoholen. Die o-Verbindung läßt zwar auch deutlich die Trennung der beiden Stufen erkennen; während aber beim p-Cyclohexylphenol die Formaldehydabspaltung, wie schon oben erwähnt, rund 40° nach der Wasserabspaltung beginnt, verlaufen die beiden Reaktionen beim o-Derivat unmittelbar aufeinander folgend. Da bei der o-Verbindung die Dialdehydabspaltung schon wesentlich früher beginnt, war die Untersuchung einer weiteren Stufe zwecklos, wodurch voraussichtlich nicht die gesamte Formaldehydmenge erfaßt wurde. Die Tabelle der Abspaltungsergebnisse des p-Cyclohexylphenoldialkoholes wurde der ersten Mitteilung entnommen.

Um die beiden Methoxyverbindungen, Guajacol-dialkohol und Hydrochinonmonomethyläther-dialkohol miteinander vergleichen zu können, mußte ich auch mikroanalytische Abspaltungsversuche mit letzterem durchführen, da die bisher beschriebenen Versuche auf makroanalytischem Wege ausgeführt waren. Da jedoch der Dialkohol des Hydrochinonmonomethyläthers von allen bisher untersuchten Dialkoholen die größte Menge an Dialdehyd abspaltet, können für den Vergleich nur die beiden ersten Stufen herangezogen werden. Der stufenweise Ablauf der Reaktion läßt sich aber auch hier erkennen, ist jedoch, ähnlich wie bei dem Kresoldialkoholen, beim o-Derivat wesentlich ausgeprägter.

Schwieriger ist der Vergleich der beiden Chlorphenoldialkohole, da die p-Verbindung einen abnorm hohen Schmelzpunkt aufweist (154°). In der ersten Mitteilung haben wir auch beim p-Chlorphenol-dialkohol nur makroanalytische Versuche beschrieben. Da die Abspaltung von Wasser und Formaldehyd knapp oberhalb des Schmelzpunktes beginnt, habe ich, um auch an diesem Beispiel den stufenweisen Ablauf zeigen zu können, mikroanalytische Versuche unter genauer Einhaltung der Temperatur bei 155 und 165° vorgenommen. Die o-Verbindung läßt aber auch bei verhältnismäßig großen

Temperaturintervallen (je 30°) das stufenweise Auftreten von Wasser und Formaldehyd klar erkennen.

Zusammenfassend kann demnach festgestellt werden, daß sowohl der stufenweise Ablauf der Abspaltung von Wasser und Formaldehyd, wie auch das Auftreten der Dialdehyde nicht nur bei den p-subst. Phenoldialkoholen, sondern auch bei den entsprechenden o-Verbindungen beobachtet werden kann. Beim Vergleich der Ergebnisse der Abspaltungsversuche fällt auf, daß die Reaktionsbilder der o-subst. Phenoldialkohole im Gegensatz zu denen der p-Verbindungen untereinander nur geringe Unterschiede aufweisen. Es scheint demnach der Einfluß der Substituenten in p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl auf den Ablauf des Härtungsprozesses von größerer Bedeutung zu sein, als der der Substituenten in o-Stellung.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Alois Zinke, danke ich für die Förderung und Überlassung dieses Arbeitsgebietes.

### Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Karl Lercher)

#### o-Cyclohexylphenol-dialkohol

(1,4<sup>1</sup>, 6<sup>1</sup>-Trioxy-4,6-dimethyl-2-cyclohexyl-benzol) (I, x = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)

8,8 g o-Cyclohexylphenol wurden bei Wasserbadtemperatur in 20 g 10%-iger Natronlauge gelöst und nach dem Erkalten 7,6 g 40%-ige Formaldehydlösung zugegeben. Nach dreitägigem Stehen bei 15° wurden 25 ccm 2n-Schwefelsäure (10% der zur Neutralisation nötigen Menge) zugefügt und durch Ausschütteln mit Äther die Hauptmenge des unverbrauchten Cyclohexylphenoles entfernt. Nach der Neutralisation mit verd. Essigsäure schied sich das entstandene Produkt ölig ab, erstarrte aber nach einigen Stunden zu einem Krystallbrei. Aus dem Rohprodukt erhielt ich durch Umkrystallisieren aus Toluol und Tetrachlorkohlenstoff den Dialkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 104—105°.

4,228 mg Subst.: 10,99 mg CO<sub>2</sub>, 3,23 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 71,14 H 8,53 Gef. C 70,89 H 8,55

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Wasser. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau, die Farbe schlägt über Grün nach Gelb um.

## o-Cyclohexylphenol-dialdehyd

(1-Oxy-4',6'-dioxo-4,6-dimethyl-2-cyclohexyl-benzol)

4,5 g Cyclohexylphenol-dialkohol wurden mit 50 g 10%-iger Lauge und 10 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach der Neutralisation mit verd. Schwefelsäure wurde der entstandene Dialdehyd in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wäßriger Bisulfitlösung geschüttelt und nach dem Zersetzen der Doppelverbindung mit verd. Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat krystallisiert der Körper in weißen Nadeln aus. Für die Analyse wurde er i. V. sublimiert. Schmp.: 104,5—105,5.

3,905 g Subst.: 10,36 mg CO<sub>2</sub>, 2,54 mg H<sub>2</sub>O.C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 72,37 H 6,95 Gef. C 72,35 H 7,28

Der Dialdehyd löst sich in Natronlauge, Ammoniak und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Mit Eisenchlorid gibt seine alkoholische Lösung eine rote Färbung.

## Dioxim des o-Cyclohexylphenol-dialdehydes

Der o-Cyclohexylphenol-dialdehyd wurde in Alkohol gelöst, die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser gelöst zugefügt und mit der äquivalenten Menge einer konz. wäßrigen Sodälösung neutralisiert. Nach eintägigem Stehen wurde der Alkohol weitgehend abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 174—175°.

3,849 mg Subst.: 8,99 mg CO<sub>2</sub>, 2,42 mg H<sub>2</sub>O. — 3,402 mg Subst.: 0,320 ccm N<sub>2</sub> (20°, 738 mm).

C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 64,08	H 6,92	N 10,69
	Gef. „ 63,70	„ 7,03	„ 10,64

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün.

Guajacol-dialkohol (I, x=OCH<sub>3</sub>)

Diese schon von Goethals<sup>1)</sup> beschriebene Verbindung wurde von mir nach folgendem, etwas abgeänderten Verfahren dargestellt:

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 3, S. 247.

62 g Guajacol, 200 g 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ige Natronlauge und 75 g 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ige Formaldehydlösung wurden vermischt, nach dreitägigem Stehen bei 15° mit 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der zur Neutralisation nötigen Menge verd. Schwefelsäure versetzt und mehrmals ausgeäthert. Nach der vollständigen Neutralisation fällt der Dialkohol nach kurzem Stehen kristallisiert aus. Die unter den gewählten Bedingungen entstandenen Mengen an Diphenylmethanderivat sind ganz unbedeutend. Der Dialkohol wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt. Weiße Nadeln, Schmp. 104,5—106° (Goethals: 105—106°).

3,877 mg Subst.: 8,36 mg CO<sub>2</sub>, 2,30 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 58,66 H 6,57 Gef. C 58,81 H 6,63.

### Abspaltungsversuche

Die in Tabellen zusammengefaßten Abspaltungsergebnisse wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen gewonnen. Bei jeder Stufe wurde bis zur angegebenen Temperatur rasch hinauf geheizt und diese dann eine halbe Stunde konstant gehalten. Aus dem im theoretischen Teil angeführten Grunde entsprechen die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen nicht den wahren, bei dieser Temperatur abgespaltenen Mengen von Wasser und Formaldehyd, sondern sind zu hoch.

#### o-Kresoldialkohol (Schmp. 94°)

mg Einw.	Temp.	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	Mol CH <sub>2</sub> O	Mol H <sub>2</sub> O
34,748	110°	0,27	1,25	0,03	0,306
	130°	0,13	1,14	0,014	0,292
	150°	0,38	1,07	0,042	0,246
	170°	1,29	0,95	0,142	0,113
	190°	2,07	1,18	0,228*	0,089
Summe:		4,14	5,49	0,456*	1,046

#### p-Kresoldialkohol (Schmp. 130°)

mg Einw.	Temp.	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	Mol CH <sub>2</sub> O	Mol H <sub>2</sub> O
23,750	135°	0,58	2,05	0,093	0,713
	150°	0,31	0,83	0,050	0,276
	160°	0,34	0,40	0,055	0,101
	175°	0,57	0,44	0,092	0,081
Summe:		1,80	3,72	0,290	1,171



## o-Cyclohexylphenol-dialkohol (Schmp. 104—105°)

mg Einw.	Temp.	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	Mol CH <sub>2</sub> O	Mol H <sub>2</sub> O
21,431	130°	0,19	1,37	0,048	0,790
	150°	0,15	0,42	0,038	0,219
	170°	0,50	0,45	0,125	0,150
Summe:		0,84	2,24	0,211	1,159
190°		1,53	0,81	0,383*	0,112*

## p-Cyclohexylphenol-dialkohol (Schmp. 106—107°)

mg Einw.	Temp.	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	Mol CH <sub>2</sub> O	Mol H <sub>2</sub> O
19,879	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*

## Guajacol-dialkohol (Schmp. 104,5—106°)

mg Einw.	Temp.	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	Mol CH <sub>2</sub> O	Mol H <sub>2</sub> O
27,294	115°	0,25	1,20	0,038	0,412
	150°	0,22	1,26	0,034	0,438
	185°	1,30	1,09	0,199	0,209
Summe:		1,77	3,55	0,271	1,059

## Hydrochinonmonomethyläther-dialkohol (Schmp. 128°)

mg Einw.	Temp.	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	Mol CH <sub>2</sub> O	Mol H <sub>2</sub> O
24,445	135°	0,65	1,92	0,111	0,692
	155°	0,87	1,07	0,149	0,299
Summe:		1,52	2,99	0,260	0,991
185°		2,16	1,20	0,370*	0,132*

## o-Chlorphenol-dialkohol (Schmp. 117,5—119°)

mg Einw.	Temp.	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	Mol CH <sub>2</sub> O	Mol H <sub>2</sub> O
24,663	125°	0,26	1,99	0,045	0,799
	155°	0,35	0,69	0,061	0,232
	185°	1,39	0,82	0,242*	0,106*
Summe:		2,00	3,50	0,348*	1,137*

## p-Chlorphenol-dialkohol (Schmp. 154°)

mg Einw.	Temp.	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	Mol CH <sub>2</sub> O	Mol H <sub>2</sub> O
23,589	155°	1,09	2,71	0,198	1,004
	165°	0,68	0,30	0,124	0,009
Summe:		1,77	3,01	0,322	1,013