

Mitteilung aus dem Institut für organ.-chemische Forschung der
Universität Stockholm

Zur Kenntnis der Phenoplaste und Aminoplaste, I¹⁾ Phenolalkohole und ihre Reaktion mit Aminen²⁾

Von Hans von Euler und Holger Nyström

(Eingegangen am 16. Juli 1941)

Die Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd, bei welcher sich in saurer Lösung Novolake, in alkalischer Lösung Resole bilden, führt in beiden Fällen zu Phenolalkoholen, welche das Ausgangsmaterial für die bei 130—150° unter Druck verlaufenden Härtungsreaktionen bilden.

Die Bildung von Phenolalkoholen in alkalischer Lösung ist lange bekannt. Der Nachweis, daß bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd auch in saurer Lösung Phenolalkohole als Zwischenprodukte auftreten, ist am Beispiel des Xylenolalkohols an diesem Institut³⁾ durch einige von A. O. Casperson ausgeführten Versuche, und zwar mittels der Blaufärbung der Phenolalkohole durch alkoholisches FeCl₃, erbracht worden.

Der Primärvorgang der Kondensation, die Phenolalkoholbildung, wird sehr wahrscheinlich eingeleitet durch die Reaktion des Formaldehyds mit dem Phenolhydroxyl unter Bildung eines Halbacetals. Der in dieser Weise aufgenommene

¹⁾ Der Inhalt der vorliegenden Mitteilung sollte als Beitrag für die Staudinger-Festschrift erscheinen. Durch äußere Umstände hat sich die Veröffentlichung dieser dem Organisator und Herausgeber dieser Zeitschrift gewidmeten Arbeit verzögert.

²⁾ Aus einem Vortrag, gehalten vor dem Bezirksverein Berlin des Vereins Deutscher Chemiker am 20. Mai 1941.

³⁾ Euler u. v. Kispéczy, Z. physik. Chem. (A) 189, 109 Bodenstein-Festschrift (1941).

Formaldehyd wird dann in die Kern-o-Stellung verschoben und man kann in Betracht ziehen, daß der Eintritt in das Hydroxyl bzw. überhaupt in den vorhandenen Substituenten die Vorbedingung ist für den nachherigen Eintritt in den Benzolkern, ähnlich wie dies bei der Kolbeschen Salicylsäuresynthese der Fall ist.

Was die Härtung betrifft, auf welche wir hier nicht näher eingehen wollen, so ist die Frage, ob dabei unter Wasserabspaltung zwischen CH_2OH -Gruppen und Kernwasserstoffatomen Diphenylmethanderivate entstehen, wie Koebner¹⁾ und Barthel²⁾ annahmen, oder ob der Vorgang in der Bildung von Dibenzyläthern besteht, in einer mit E. Adler ausgeführten Untersuchungsreihe an einigen Modellsubstanzen studiert, die Frage wurde dahin beantwortet, daß in Fällen, wo Kernkondensation und Ätherkondensation miteinander konkurrieren, die Bildung der Ätherbrücken die rascher verlaufende Reaktion ist.

Als dritte Härtungsreaktion wurde ein an p-Phenolalkoholen untersuchter Vorgang beschrieben³⁾, eine Reaktion, welche Hultzsch⁴⁾ gleichzeitig an den 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol (Xylenolalkohol) studiert hatte, nämlich die intramolekulare Abspaltung von Wasser, welche unter intermediärer Bildung von o-Methylenchinon zu noch nicht näher bekannten Polymerisationsprodukten führt. Auch aus dem entsprechenden p-Phenolalkohol (4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol) entsteht Methylenchinon, das zu Stilben stabilisiert wird.

Weder die Mischkondensation in Systemen: Phenol-Formaldehyd-Amin noch die Härtungsvorgänge in Mischungen von Resolen und Aminen sind bisher systematisch untersucht worden. Versucht man die ersten Zwischenprodukte des Einbaues von Aminen in Phenolaldehydharze zu erfassen, so er bietet die Isolierung derselben aus Reaktionsmischungen, welche Phenol, Formaldehyd und Amine enthalten, nicht selten Schwierigkeiten, da oft harzige Produkte auftreten.

Wir haben deswegen unsere Aufgabe dadurch in Angriff genommen, daß wir zunächst die Kondensationsprodukte zwischen Phenolalkoholen und Aminen an einigen Beispielen, und zwar aus der aliphatischen und aus der aromatischen Reihe studiert haben.

Unter den Angaben über die Produkte aus Formaldehyd auf aliphatische Amine mag an die von Hölzer (Ber. dtsch. chem. Ges. 18)

¹⁾ Koebner, *Angew. Chem.* **46**, 251 (1933).

²⁾ Barthel, *Diss. Leipzig* (1936).

³⁾ Euler, Adler u. Cedwall, *Sv. Vet. Akad. Ark. f. Kemi* **14 A No. 14** (1941); Adler, Euler u. Cedwall, *ebenda* **15 A No. 7** (1941).

⁴⁾ Hultzsch, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **74**, 898 (1941).

und von Lüdy (Wien. Sitzber. 118, 1889) dargestellte einfache Verbindung Methylenharnstoff erinnert werden. Die Einwirkung von Formaldehyd auf Säureamide und Amidosäuren sind früher besonders aus biochemischen Gründen studiert worden. So wurde Methylen-Asparagin von Schiff¹⁾ und Trimethylen-Asparagin von Euler²⁾ isoliert. Auch muß hier auf die Synthesen von Einhorn [Lieb. Ann. Chem. 343, 297 (1905)] verwiesen werden.

Was dann die Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Amine betrifft, so liegen viele ältere Angaben über diese Kondensationsprodukte vor. Eberhardt³⁾ hatte schon 1894 das Methylen-Diphenyl-Diimid und den Übergang desselben in das isomere Diphenyl-Methanderivat beschrieben. Unter den wichtigeren Beiträgen zur Kenntnis dieser Produkte seien diejenigen von Eibner⁴⁾, von Auwers⁵⁾ sowie von Ullmann⁶⁾ erwähnt.

Ein Methylenderivat einer aromatischen Aminosäure, nämlich der p-Aminobenzosäure, ist von Euler (a. a. O.) isoliert worden:



Mit sekundären Aminen hat v. Braun⁷⁾ Dimethyl-diamino-diphenylmethane dargestellt, und zwar durch Einwirkung von 2 Mol Methyl-anilin auf 1 Mol Formaldehyd und etwa 1 Mol wäßrige Salzsäure während 10 Stunden bei 100°. Viel später haben Eisner und E. C. Wagner⁸⁾ durch Kondensation von p-Toluidin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung drei definierte mehrkernige Basen neben erheblichen Mengen Harz erhalten.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Amine entstehen also zunächst (abgesehen von Formaldehydanilin) Methylen-diphenylamine, aus welchen sich Diamino-diphenylmethane durch Umlagerung bilden.

In anderen Fällen tritt so leicht Verharzung ein, daß die Isolierung eines Zwischenproduktes nicht gelingt.

In diesem Zusammenhang seien Versuche kurz erwähnt, welche wir über die Einwirkung von Formaldehyd auf Tyrosin angestellt haben. Da die Phenolgruppe des Tyrosins zwei freie reaktionsfähige Stellen enthält, konnte erwartet werden, daß in das Tyrosin zwei Methylolgruppen eintreten. Diese Reaktion hat auch vermutlich statt, geht aber schnell weiter bis zur Harzbildung, welche auch schon Galeotti⁹⁾ angibt. Wir haben das Kondensationsprodukt in folgender Weise

¹⁾ Schiff, Lieb. Ann. Chem. 310, 25 (1899).

²⁾ Euler, Sv. Vet. Akad. Ark. f. Kemi F 1, 347 (1904).

³⁾ Eberhardt u. Welter, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1804 (1894).

⁴⁾ Eibner, Lieb. Ann. Chem. 302, 339 (1889).

⁵⁾ Auwers, Lieb. Ann. Chem. 356, 124 (1907).

⁶⁾ Ullmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 1017 (1903).

⁷⁾ Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2145 (1908).

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 56, 1938 (1934).

⁹⁾ Galeotti, Biochem. Z. 53, 487 (1913).

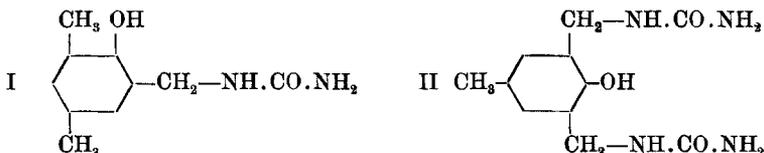
dargestellt: 1 Mol Tyrosin + 2 Mol Formaldehyd + 1 mol NaOH. Die Reaktionsmischung steht bei Zimmertemperatur 48 Stunden und wird danach mit HCl neutralisiert. Dabei fällt ein geleeartiges Produkt, welches nach 30 Minuten abfiltriert wird. Es wird mit abs. Alkohol und wasserfreiem Äther geloschen. Das Produkt ist unschmelzbar, Krystalle konnten nicht erhalten werden. Die Schwerlöslichkeit hat auch die Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen (sogar in Phenol) verhindert. Auch das benzoylierte Produkt konnte nicht in krystallinischer Form isoliert werden. Das ursprüngliche Produkt war in Alkali leichter löslich als das benzoylierte, was zu erwarten war. Berechnet man den N-Gehalt für ein Produkt aus 1 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Tyrosin, so ergibt sich:

Ber. % N 7,73 Gef. % N 7,58 (nach van Slyke), 7,62 (Formoltitration)

A. Phenolalkohole und aliphatische Amine

Unter den aliphatischen Aminen kommen als Reaktionskomponenten sowohl nach wissenschaftlichen wie nach technischen Gesichtspunkten in erster Linie diejenigen in Betracht, welche selbst mit Formaldehyd Kunstharzprodukte liefern, also außer Carbamid¹⁾ andere Säureamide, ferner Aminosäure und Cyanamidderivate.

1 - Oxy - 2 - oxymethyl - 4,6 - dimethylbenzol (asym. m-Xylenolalkohol) + Carbamid. In saurer Lösung entsteht beim Kochen in guter Ausbeute die Substanz I, welche 1 Mol Carbamid auf 1 Mol Xylenolalkohol enthält.

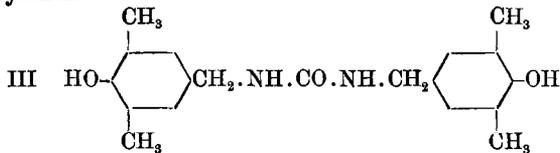


2,6-Oxymethyl-p-kresol + Carbamid. Beim Kochen einer Mischung aus p-Kresolalkohol und Harnstoff in saurer Lösung entstehen neben dem Ausgangsmaterial Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 210,5° (unkorr.) zeigen. Die Analyse ergibt unzweifelhaft die Zusammensetzung: 2 Mol Carbamid auf 1 Mol Kresolalkohol; Substanz II.

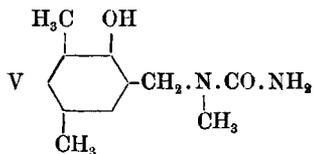
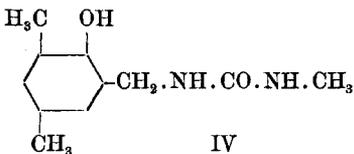
1 - Oxy - 4 - oxymethyl - 2,6 - dimethylbenzol + Carbamid. Die Kondensation wurde in analoger Weise wie die der

¹⁾ Euler u. Nyström, Sv. Vet. Akad. Ark. f. Kemi 14B, No.26 (1940).

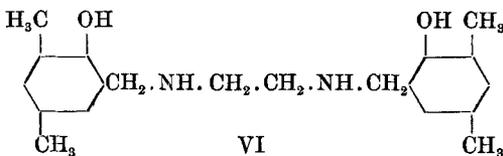
beiden eben genannten Substanzen durchgeführt. Die aus Alkohol und Äther umkrystallisierte Substanz III schmilzt bei 213° (unkorr.). Das Produkt enthält auf 1 Mol Carbamid 2 Mol Xylenol.



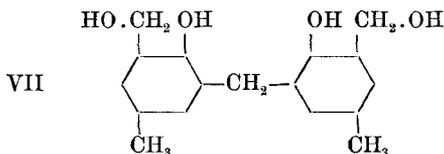
Methylcarbamid wurde kondensiert mit asym. m-Xylenolalkohol (1-Oxy-2-oxymethyl-4,6-dimethyl-benzol) in ganz analoger Weise wie Carbamid. Wir erhielten dabei ein Produkt, in welchem 1 Mol Xylenolalkohol mit 1 Mol Methylcarbamid in Reaktion getreten war. Der Schmelzpunkt der in Äther unlöslichen Substanz betrug 149,5° (unkorr.). Für diese Substanz kommen noch die folgenden beiden Formeln IV und V in Betracht.



Aus 1 Mol bromwasserstoffsauerm Äthylendiamin und 2 Mol asym. Xylenolalkohol wurde beim Kochen in alkalischer Lösung ein Produkt erhalten, welches auf 1 Mol Äthylendiamin 2 Mol m-Xylenolalkoholreste enthält. Die Substanz, aus Hexan und Äther umkrystallisiert, zeigte den Schmelzpunkt 100° (unkorr.)

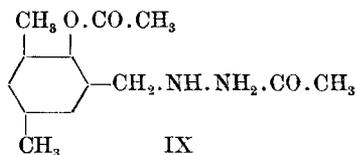
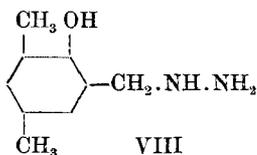


Das gleiche Diamin wurde alkalisch mit 2,6-Oxymethyl-p-kresol kondensiert. Dabei bildete sich aber nicht das erwartete Kondensationsprodukt aus dem Dioxymethyl-p-kresol und dem Äthylendiamin, sondern es schied sich eine bereits bekannte Substanz ab, welcher die nachstehende Formel VII zukommt.

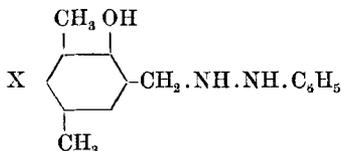


Auf dem angegebenen Weg ist die Substanz bisher nicht gewonnen worden, sie war dargestellt aus Di-p-kresol-methan; welches nach der Vorschrift von Lederer und Manasse mit Formaldehyd kondensiert wurde. Auf Kondensationen mit höheren aliphatischen Diaminen, insbesondere Hexamethylen-diamin wollen wir bald zurückkommen.

Es hat sich gezeigt, daß die Kondensationen von Phenolalkoholen mit anderen Stoffen in mehreren Fällen durch Zwischenschaltung von Hydrazin durchgeführt werden können. Wir haben deswegen die Zwischenprodukte, welche hierbei auftreten, kennenlernen wollen. Durch Kondensation von 1 Mol m-Xylenolalkohol mit 5 Mol Hydrazinhydrat wurde durch Kochen teils ein Öl erhalten, welchem die Formel VIII zukommt. Es stellt das einfache Hydrazid des Xylenolalkohols dar. Durch Essigsäureanhydrid geht dasselbe in das Diacetylderivat, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, Schmp. 162° (unkorr.) über.

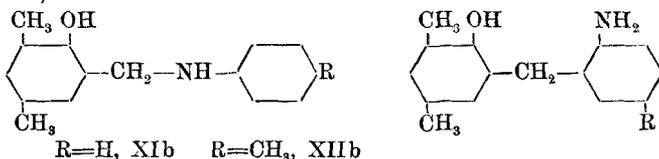


Im Anschluß an den obigen Kondensationsversuch mit Hydrazin wurde Phenylhydrazin in entsprechender Weise mit Xylenolalkohol kondensiert. Der dabei entstehenden Substanz vom Schmp. 104° kommt der Analyse und dem Molekulargewicht zufolge folgende Formel X zu.



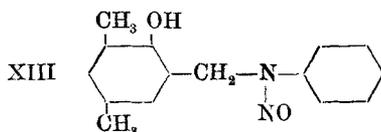
B. Phenolalkohole + aromatische Amine¹⁾

Kondensiert man *m*-Xylenolalkohol in saurer Lösung mit Anilinchlorhydrat bei Siedetemperatur, so entsteht eine aus Alkohol und Hexan gut umkrystallisierbare Substanz vom Schmp. 85° (unkorr.). Eine analoge mit *p*-Toluidin durchgeführte Kondensation ergab ein Reaktionsprodukt vom Schmp. 99° (unkorr.).



Um zwischen den beiden für die genannten Produkte möglichen Konstitutionsformen zu unterscheiden, wurde die aus Anilin gewonnene Substanz mit salpetriger Säure behandelt, wobei entweder eine Nitroseverbindung oder die dem Amin entsprechende Oxyverbindung (durch Kochen des Diazoniumsalzes) entstehen mußte. Das dabei gebildete, aus Methanol umkrystallisierte Produkt vom Schmp. 118,5° war nach dem Ergebnis der Analyse ein Nitrosamin (Formel XIII).

Demgemäß kommen den Kondensationsprodukten die Formeln XIa und XIIa zu.

**Beschreibung der Versuche**

1 - Oxy - 2 - oxymethyl - 4,6 - dimethylbenzol (asym. *m*-Xylenolalkohol) + Carbamid. 60 g Carbamid in 800 g Wasser werden mit 4,3 g des Xylenolalkohols versetzt. Die Mischung wird auf $p_{\text{H}} \sim 2$ angesäuert, dann 1 Stunde gekocht. Nach Einengen der Lösung auf 100 ccm und Abkühlen entsteht eine weiße Fällung, welche mit Wasser und Äther gewaschen wird. Ausbeute 80% d. Th. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz I schmilzt bei 192,5° (unkorr.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber.	C 61,80	H 7,27	N 14,48
	Gef.	„ 61,85	„ 7,49	„ 13,92

¹⁾ Euler u. Nyström, Sv. Vet. Akad. Ark. f. Kemi 14 B, No. 26 (1940).

2,6-Oxymethyl-p-kresol + Carbamid. Die Mischung von 10 g p-Kresolalkohol + 100 g Carbamid in 200 ccm Wasser wird mit 50 ccm 4 n-HCl 20 Minuten lang gekocht. Die nach dem Erkalten entstehende weiße Fällung enthält zum großen Teil das Ausgangsmaterial. Die Mutterlauge scheidet nach 1—2 tägigem Stehen Krystalle aus. Dieselben werden mit Wasser, kaltem Alkohol und Äther gewaschen und zeigen nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 210,5 (unkorr.).

Preßversuch: 10 Teile des so erhaltenen Dicarbamid-Derivates (Subst. II) in 130 Teilen Wasser gelöst, wurden mit 10 Teilen 40%igen Formaldehyds 15 Minuten lang bei $p_H=8$ auf 100° gehalten. Neutralisation mit HCl und Zusatz von 25 Teilen Holzmehl. Getrocknet, pulvriert und 7 Minuten bei 135° gepreßt. Vollständige Schmelzung und Härtung der homogenen Masse.

$C_{10}H_{16}O_8N_4$	Ber. C 52,35	H 6,40	N 22,22	Mol.-Gew. 252,16
	Gef. „ 52,44	„ 6,56	„ 21,37	

1-Oxy-4-oxymethyl-2,6-dimethyl-benzol + Carbamid. Die Kondensation wurde in analoger Weise wie die der beiden eben genannten Substanzen durchgeführt. Die aus Alkohol und Äther umkrystallisierte Substanz III schmilzt bei 213° (unkorr.).

$C_{19}H_{24}O_8N_2$	Ber. C 69,47	H 7,31	N 8,54
	Gef. „ 68,59	„ 7,41	„ 8,49

asym. m-Xylenolalkohol + Methylcarbamid. 10 g Methylcarbamid und 2 g Methaxylenolalkohol werden nach Zusatz von 2,5 ccm 4 n-HCl 20 Minuten gekocht. Durch Filtration werden höhere Kondensationsprodukte entfernt. Beim Abkühlen fällt eine weitere weiße Substanz aus. Die Mutterlauge derselben ergibt ein krystallinisches Produkt, welches nur zum Teil in Äther löslich ist. Die in Äther unlösliche Substanz vom Schmp. 149,5° enthält 1 Mol Methylcarbamid auf 1 Mol Xylenolalkohol (Substanz IV und V).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 63,42	H 7,75	N 13,46
	Gef. „ 63,27	„ 7,73	„ 13,26

asym. Xylenolalkohol + Äthyldiamin-HBr. 1 Mol des Diaminhydrobromides und 2 Mol Xylenolalkohol werden mit 50 ccm 2 n-NaOH versetzt und 1 Stunde gekocht. Die Reaktionsmischung wird mit 25 ccm 4 n-HCl versetzt und abgekühlt. Nach Zugabe von Äther wird ausgeschüttelt. In der

Schicht zwischen dem Äther und der wäßrigen Lösung tritt eine Fällung auf, das Bromid der Substanz VI. Durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit CO_2 wird die entsprechende Base erhalten, welche aus Hexan und Äther umkrystallisiert den Schmp. 100° (unkorr.) zeigt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C	73,12	H	8,60	N	8,54	Mol.-Gew.	328,24
	Gef. „	72,60	„	8,85	„	8,19	„	319

asym. m-Xylenolalkohol + Hydrazin. 1 Mol Xylenolalkohol wird in 5 Mol Hydrazinhydrat gelöst und 4 Stunden gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich ein Öl aus, über demselben sammelt sich eine Schicht von Hydrazinhydrat. Das Öl, Substanz VIII, wird mehrmals mit Wasser gewaschen, und dann mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid versetzt, in welchem es sich löst. Nach Ansäuern mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure schüttelt man 20 Minuten, worauf nach Zusatz von Wasser die Substanz IX ausfällt. Dieselbe wird aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt bei 162° (unkorr.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$	Ber. C	62,36	H	7,25	N	11,20	Mol.-Gew.	250,16
	Gef. „	62,62	„	7,35	„	11,23	„	260

asym. m-Xylenolalkohol + Phenylhydrazin. 9 g Xylenolalkohol werden in 30 ccm Phenylhydrazin gelöst und 1 Stunde gekocht. Nach Abkühlen krystallisiert ein Produkt aus, welches nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther den Schmp. 104° (unkorr.) zeigt (Substanz X).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}_2$	Ber. C	74,33	H	7,49	N	11,57	Mol.-Gew.	242,16
	Gef. „	74,41	„	7,64	„	12,13	„	249

Versuche zur Kondensation von Xylenolalkohol mit p-Aminophenol gestatteten nicht die Isolierung der primären Zwischenprodukte, da die Reaktion sofort bis zur Harzbildung weiterschritt. Das gesuchte Zwischenprodukt wurde deswegen dargestellt durch Einwirkung von 1 Mol Brommethylxylenol auf 2 Mol Aminophenol. Die beiden Substanzen werden in benzolischer Lösung 20 Minuten gekocht, worauf die Reaktionsmischung warm filtriert wird. Das Bromhydrat des Aminophenols wird dabei entfernt. Die benzolische Lösung wird auf etwa 50 ccm eingeengt und läßt im Kälteschrank eine Substanz ausfallen, welche sich als eine Mischung erwies aus zwei Kondensationsprodukten, von welchen das eine 1 Mol Aminophenol auf 1 Mol Xylenolalkohol enthielt, während das zweite eine Verbindung von 1 Mol Aminophenol mit 2 Mol Xylenolalkohol darstellt.

In einer folgenden Arbeit werden Kondensationen von Naphtholalkoholen mit Amidin und Aminen beschrieben.