

CHROM. 10,675

## Note

### Trennung und Identifizierung von Phenol-Formaldehyd Reaktionsprodukten mittels Gas-Chromatographie-Massenspektroskopie

W. LINDNER

*Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz, Graz (Austria)*

(Eingegangen am 26. September 1977)

Die sehr komplexe Phenol-Formaldehyd Reaktion (P-F Reaktion) führt basisch katalysiert zu den Resolen und sauer katalysiert zu den Novolaken<sup>1</sup>. Der Vernetzungsgrad der Harze ist zudem von der Raumtemperatur sowie von der Reaktionszeit abhängig. Finn und James<sup>2</sup> geben sehr übersichtlich mögliche Reaktionswege an, nach denen die Polykondensation wahrscheinlich verläuft (Fig. 1) und können auch mit Hilfe der Papier-Chromatographie (PC) einige niedermolekulare Reaktionsprodukte identifizieren. Wesentliche Arbeiten zur Aufklärung des Reaktionsschemas lieferten Ziegler und Zigeuner<sup>3</sup>; die von ihnen eingeführte Azokupplung wurde später auch von Freeman<sup>4,5</sup> als Identifizierungsreaktion in der PC angewendet.

Die freien OH-Gruppen in den P-F Harzen können durch Silylierung derivatisiert werden; die niedermolekularen P-F Kondensate sind in dieser Form gas-chromatographisch zu analysieren<sup>6</sup>. Es konnten allerdings nur sechs der wesentlich zahlreicheren Reaktionsprodukte identifiziert werden. Tsunge und Tanaka<sup>7</sup> sowie Tsunge *et al.*<sup>8</sup> führten mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie bzw. Gel-Chromatographie ebenfalls P-F Harztrennungen durch. Auch unter Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie<sup>9</sup> (HPLC) wurde versucht, den P-F Kondensationsverlauf zu studieren, doch ließen sich ebenfalls nur wenige Reaktionsprodukte identifizieren; nicht zuletzt dadurch, daß kaum einheitliche Referenzsubstanzen synthetisierbar sind.

Durch Anwendung der Gas-Chromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) Kopplung kann die Zuordnung der einzelnen P-F Reaktionsprodukte bzw. Peaks wesentlich erleichtert bzw. erst ermöglicht werden.

## EXPERIMENTELLES

### Reagenzien

Phenol und Formaldehyd waren p.a. Produkte der Fa. Merck, Darmstadt, B.R.D. Zur Darstellung der P-F Harze wurde Phenol und 35% wässrige Formaldehydlösung in den Molverhältnissen 1:2 und 2:1 zur Reaktion gebracht, wobei bei Basenkatalyse mit 1 N NaOH der pH 9 und bei Säurekatalyse mit 1 N HCl der pH 1 eingestellt wurde. Die Reaktionstemperatur betrug jeweils 95° und die Reaktionszeit variierte zwischen 10 min und 10 h.

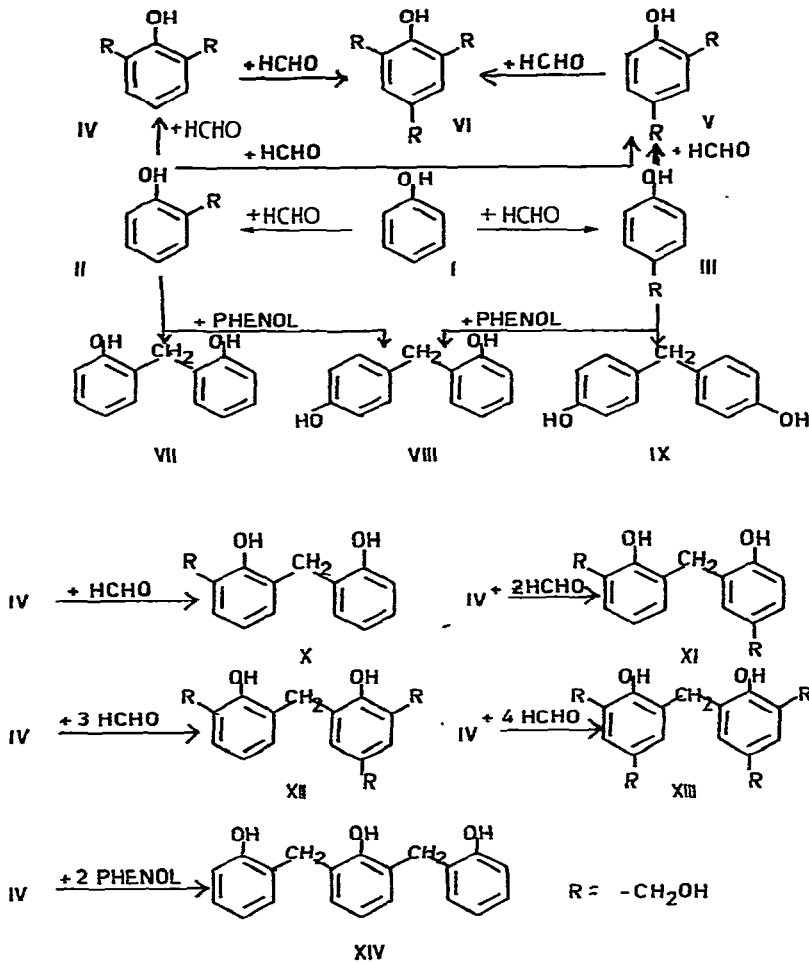


Fig. 1. Die Phenol-Formaldehyd Kondensation. Verbindungstyp X hat 6 Stellungsisomere, XI hat 10 Stellungsisomere, XII hat 6 Stellungsisomere, XIII hat 3 Stellungsisomere, und XIV hat 7 Stellungsisomere.

*Apparatives*

Die chromatographischen Trennungen wurden am Gaschromatograph Modell 900 der Fa. Perkin-Elmer und die GC-MS Spektren auf einem Gerät der Fa. Hewlett-Packard Modell 5930A durchgeführt.

Zur Herstellung der silylierten Proben wurden ca. 10 mg wässriges P-F Reaktionsgemisch in eine Ampulle gebracht, mit 100  $\mu$ l Pyridin und mit 200  $\mu$ l N,N-bis-Trimethylsilyltrifluor-Acetamid (BSTFA) versetzt und 1 h bei 60° gehalten. Das Pyridin dient einerseits als Lösungsvermittler, sowie andererseits als HCl-Fänger. Die Ampullenlösung kann in dieser Form problemlos injiziert werden; die verwendete OV-17 Säule zeigte nach dreimonatigem Gebrauch keine über das Übliche hinausgehende Abnützung.

TABELLE I

## NIEDERMOLEKULARE PHENOL-FORMALDEHYD (P-F) KONDENSATIONSPRODUKTE

$M$  = Molekulargewicht;  $M^*$  = Molekulargewicht der persilylierten Verbindung; n.v. = nicht vermessen; -- = passiert nicht die Silikon-Membran des GC-MS Separators.

Verbindung	M	M*	Peakbez. Fig. 2	pH 9		pH 1	
				P:F = 1:2	P:F = 2:1	P:F = 1:2	P:F = 2:1
Phenol	94	166	1	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.
2-Monomethylophenol(II)	124	268	2	6	97	0	0
4-Monomethylophenol(III)	124	268	3	10	28	0	4
2,6-Dimethylophenol(IV)	154	370	4	38	16	0	0
2,4-Dimethylophenol(V)	154	370	5	13	7	0	5
2,2'-Dihydroxydiphenylmethan(VII)	200	344	6	1	2	2	20
2,4,6-Trimethylophenol(VI)	184	472	7	8	1	0	0
2,4'-Dihydroxydiphenylmethan(VIII)	200	344	8	0	32	21	99
4,4'-Dihydroxydiphenylmethan(IX)	200	344	9	1	35	56	116
Verbindungstyp X	230	446	10	0	19	0	0
Verbindungstyp X	230	446	11	2	51	5	0
Unbekannt	242	458	12	1	4	0	0
Unbekannt	242	458	13	1	4	0	0
Unbekannt	242	458	14	10	21	0	0
Unbekannt	272	560	15	3	1	0	0
Unbekannt	--	--	16	14	4	1	10
Unbekannt	--	--	17	12	5	13	63
Unbekannt	--	--	18	8	7	31	49
Unbekannt	--	--	19, 20, 21	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.

## RESULTATE UND DISKUSSION

In Tabelle I sind die niederverzweigten Hauptkomponenten der P-F Reaktion bei fünfständiger Reaktionsdauer nach ihrer Retentionszeit auf einer 3% OV-17 Glassäule geordnet angeführt. (Fig. 2) Die Zahlenwerte sollen, ohne Bestimmung der Absolutkonzentration, Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Komponenten untereinander angeben. Diese Werte wurden durch Flächenintegration ohne Korrektur durch Flammenionisationsdetektor-Anzeigefaktoren und Linolsäuremethylester als Innerem Standard erhalten. Die Massenzahlen (MZ) der einzelnen Peaks entsprechen den persilylierten P-F Reaktionsprodukten. Gut zu identifizieren sind die fünf mononuclearen Methylolverbindungen (II-VI), sowie die drei dinuclearen Dihydroxydiphenylmethane (VII-IX). Weiter findet man unter den gegebenen Trennbedingungen zwei der möglichen sechs isomeren Monomethylole der Dihydroxydiphenylmethane (Verbindungstyp X); die genaue Festlegung, welche der Stellungs-isomeren gebildet werden, ist auf Grund des sehr ähnlichen MS-Zerfalls all dieser Verbindungen kaum durchzuführen.

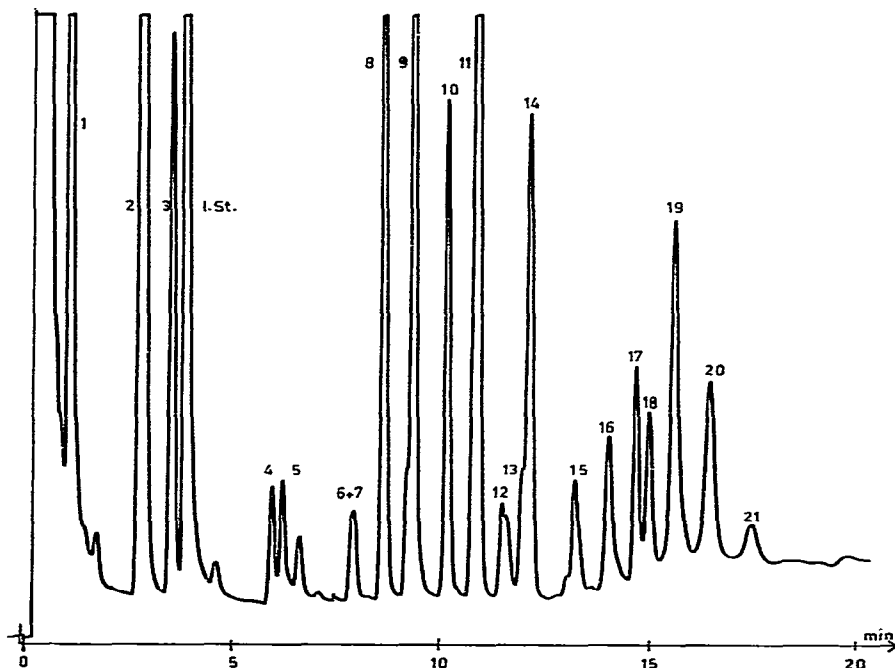
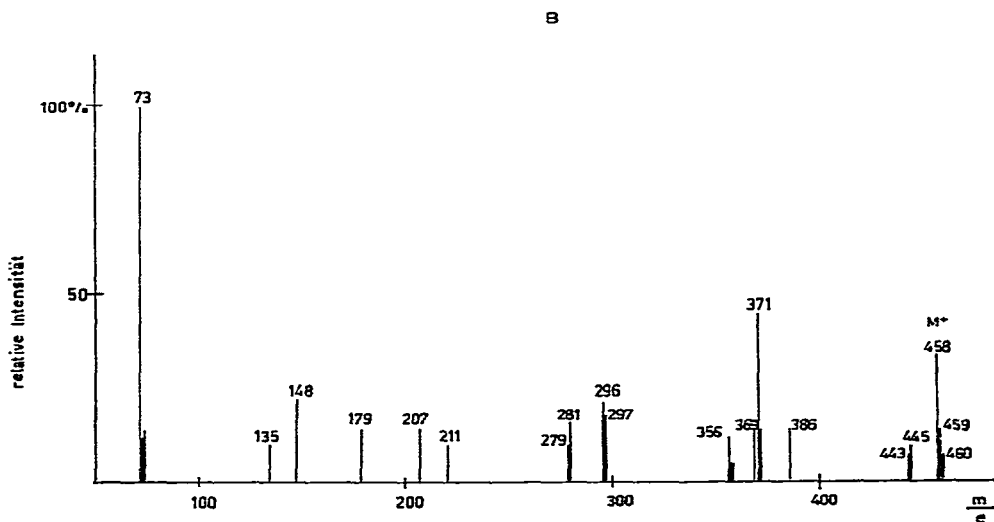
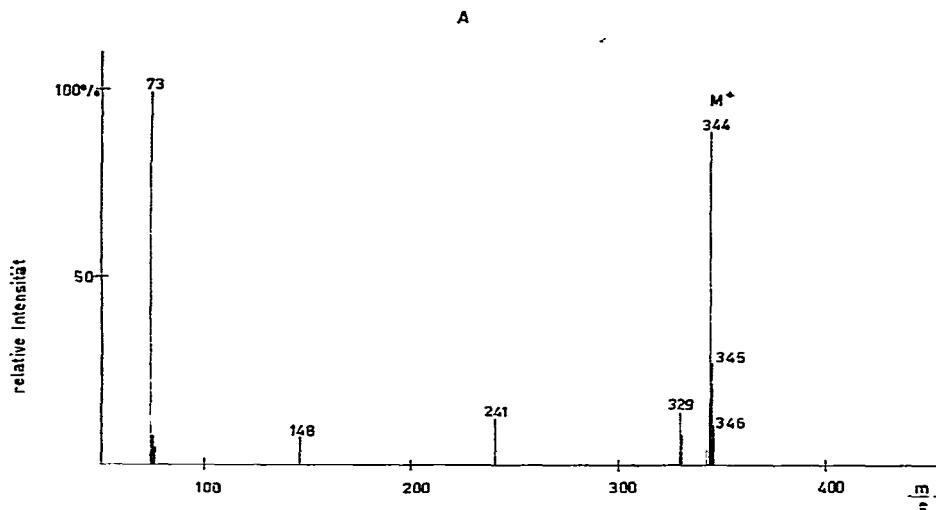


Fig. 2. GC-Chromatogramm persilylierter Phenol-Formaldehyd Kondensationsprodukte; Säule: Glas 2 m, OV-17 3% auf Chromosorb W AW DMCS 100-120 mesh, Temperatur-Programm: 150-280°, 8°/min; Peakbezeichnung siehe Tabelle I. I. St. = Innerer Standard.

Nicht auffindbar waren am GC-MS die Verbindungsklassen XI-XIV, obwohl am GC Peaks mit entsprechend langen Retentionszeiten erscheinen. Wahrscheinlich können diese relativ hochmolekularen Verbindungen den GC-MS Separator nicht in genügender Konzentration passieren. Neben den theoretisch zu erwartenden P-F

Reaktionsprodukten können mittels GC-MS vier weitere Peaks erfaßt werden (Fig. 3), deren MZ von 458 bzw. 560 nicht in das formulierte Reaktionsschema (Fig. 1) passen.

Der Versuch ihrer Interpretation führt zu der Annahme, daß sich die MZ 458 aus den Bausteinen 446 (Verbindungstyp X, Fig. 1) und einem Molekül HCHO mit anschließender H<sub>2</sub>O-Abspaltung ( $30 - 18 = 12$ ) zusammensetzt. Diese Art Aldol-Kondensation erfordert vorerst das Vorhandensein einer mesomeriestabilisierten Methylenkomponente, an die sich HCHO addieren kann; neben der *ortho*- und *para*-Stellung im Kern (Verb. X), scheint es auch denkbar, daß die Methylenkomponente der Methylolegruppe diese Bedingungen erfüllt. Die Addition von HCHO an die Methylolegruppe ergibt eine Glykolgruppe, aus welcher durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung der



c

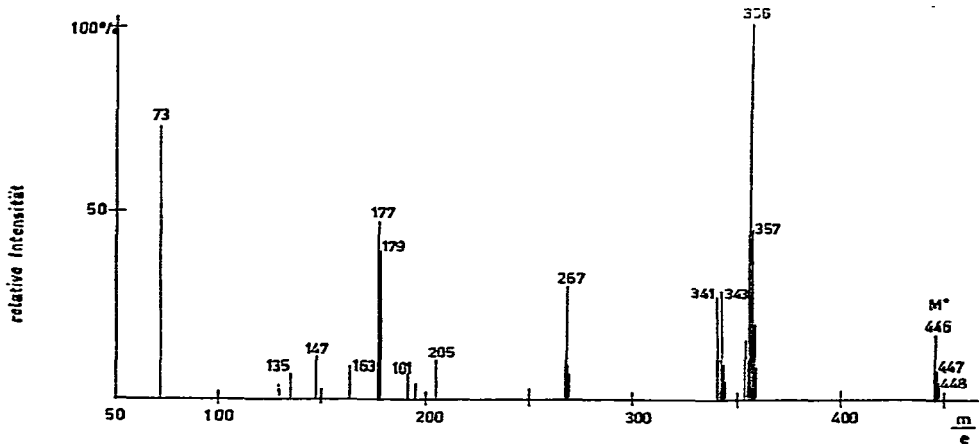


Fig. 3. GC-MS Spektren von persilyliertem 2,2'-Dihydroxydiphenylmethan (Verb. VIII, Peak 6) (A), Monomethylol eines Dihydroxydiphenylmethans (Verbindungstyp X, Peak 11) (B), und Verbindungstyp XVI, Peak 14 (C).

entsprechende Aldehyd gebildet wird (Fig. 4). Diesem Aldehyd (XV) käme in silylierter Form die MZ von 386 zu, da nur zwei OH-Gruppen derivatisierbar sind. Nimmt man nun an, daß es zur Ausbildung einer Keto-Enol-Tautomerie kommt, wenn auch nur zu einem geringen Prozentsatz, so wird die Hydroxyform (Verb. XVI) durch das überschüssige Silylierungsmittel ständig aus dem Gleichgewicht entfernt, wodurch eine weitgehende Überführung des Aldehyds in den tautomeren silylierten Alkohol denkbar wird und dem die MZ von 458 zukäme. Ob die formulierten Verbindungstypen (XV bzw. XVI) nun tatsächlich im P-F Reaktionsgemisch vorliegen, muß vorerst unbeantwortet bleiben, da die MS-Fragmentierung zu wenig Aufschlüsse erbrachte. Der Peak mit der MZ 560 ließe sich, wie oben beschrieben, von dem Verbindungstyp XI ableiten. Das Auffinden neuer, noch weitgehend unbekannter Substanzen läßt den Schluß zu, daß sicherlich mit größerer Strukturvielfalt von P-F Harzen, als in Fig. 1 angegeben, zu rechnen ist. Die Verwendung eines Kapillar-GC-MS Systems könnte einerseits die GC-Auflösung und andererseits die MS-Detektion verbessern und damit mehr Information über den Reaktionsverlauf erbringen.

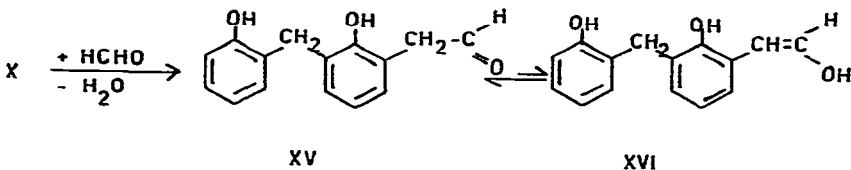


Fig. 4. Die Formaldehydreaktion an einer aktivierten Methylolgruppe.

## DANK

Der Autor dankt auf diesem Wege Frau M. Auf für ihre hervorragende Mitarbeit.

## LITERATUR

- 1 R. Wegler und H. Herlinger, *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Band 14, Teil 2, 1962, S. 193.
- 2 S. R. Finn und J. W. James, *J. Appl. Chem.*, 6 (1956) 466.
- 3 E. Ziegler und G. Zigeuner, *Monatsh. Chem.*, 79 (1948) 358.
- 4 J. H. Freeman, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 955 und 2001.
- 5 J. H. Freeman und C. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2080.
- 6 G. E. Troughton und L. Rozon, *Wood Sci.*, 4 (1972) 219.
- 7 M. Tsunge und S. Tanaka, *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)*, 22 (1973) 921.
- 8 M. Tsunge, T. Miyabayashi und S. Tanaka, *Bunseki Kagaku (Jap. Anal.)*, 23 (1974) 16.
- 9 A. Šebenik und S. Lapanje, *J. Chromatogr.*, 106 (1975) 454.