

## Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XV. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin II.

Von

A. Zinke und St. Pucher.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. Febr. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 20. Febr. 1947.)

Zur Darstellung der Phenol-Formaldehyd-Harze (Phenoplaste) sind mehrere Wege gangbar: Die saure Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd, die zu den „Novolaken“ führt; die Kondensation in Gegenwart von Alkalien, die durch Wärme härtbare Resole liefert, und die Härtung von Phenolen oder Novolaken mit Hexamethylentetramin (Hexa).

Der Bau der Novolake ist besonders durch eine Arbeit *M. Koebners*<sup>1</sup> erschlossen worden. In den Chemismus der Resolhärtung geben die Arbeiten *A. Zinkes* und seiner *Mitarbeiter*, die Untersuchungen *H. v. Eulers* und seiner *Schüler* und die Arbeiten von *K. Hultsch*<sup>2</sup> weitgehenden Einblick. Wenig erforscht sind aber die Vorgänge, die sich bei der Härtung mit Hexamethylentetramin abspielen. *M. Koebner*<sup>1</sup> stellte durch einige Versuche fest, daß der gesamte Stickstoff des Hexas bei der Härtung in Form von Ammoniak abgespalten wird; die Endprodukte enthalten demnach keinen Stickstoff. Er schließt daraus, daß in den auf diesem Wege gewonnenen Harzen die Phenolbausteine durch Methylenbrücken verknüpft sind.

In der 12. Mitteilung dieser Reihe konnten *A. Zinke*<sup>3</sup> und *Mitarbeiter* aber zeigen, daß die durch Härtung mit Hexa gewonnenen Harze auch

<sup>1</sup> Z. angew. Chem. 46, 251 (1933).

<sup>2</sup> Literaturzusammenstellung: *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wiener Chem. Ztg. 47, 151 (1944).

<sup>3</sup> Diese Z., im Druck.

Stickstoff enthalten können. Der N-Gehalt der Härtingsprodukte ist abhängig von der Härtingstemperatur und dem Gewichtsverhältnis Phenol:Hexa. *F. Hanus* und *H. Pichelmayer*<sup>4</sup> bauten mit Zustimmung des einen von uns (*Zinke*) diese Versuchsreihe weiter aus. Sie fanden, daß erst bei einem Molverhältnis Phenol:Hexa 6:1 und einer Härtingstemperatur von 190° der gesamte Stickstoff des Härtingmittels in Form

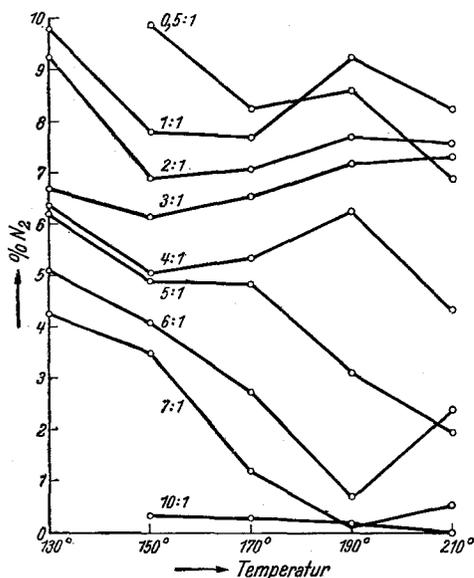


Abb. 1. Abhängigkeit des N-Gehaltes der Harze

von der Reaktionstemperatur und dem Verhältnis Phenol:Hexa.

(Nach *F. Hanus* und *H. Pichelmayer*.)<sup>4</sup>

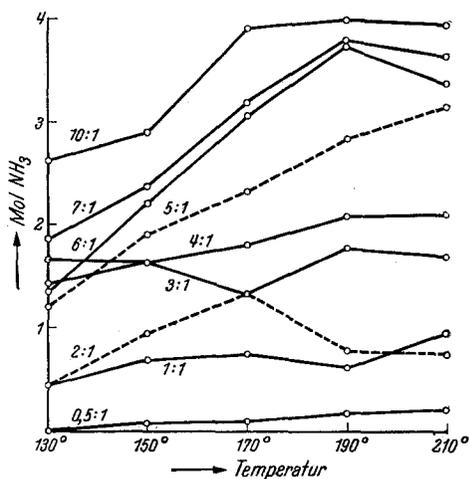


Abb. 2. Abhängigkeit der Menge des freiwerdenden Ammoniaks

von der Reaktionstemperatur und dem Verhältnis Phenol:Hexa.

(Nach *F. Hanus* und *H. Pichelmayer*.)<sup>4</sup>

von Ammoniak und flüchtigen Aminen abgespalten wird; das so gewonnene Harz erwies sich praktisch als stickstofffrei. Die Ergebnisse der Versuche von *F. Hanus* und *H. Pichelmayer* sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Sie erbringen weitere Beweise für die oben angeführte Feststellung, daß der N-Gehalt der durch Härting mit Hexa dargestellten Harze und die Menge des freiwerdenden Ammoniaks von der Härtingstemperatur und dem Verhältnis Phenol:Hexa abhängig sind. Die Versuchsergebnisse von *A. Zinke*<sup>3</sup> und von *F. Hanus* und *H. Pichelmayer*<sup>4</sup> führen aber auch zur Erkenntnis, daß die Zwischenprodukte auf dem Wege zu den stickstofffreien Harzen Stickstoff in chemischer Bindung enthalten. Über die Art der Bindung des Stickstoffs in den Zwischen-

<sup>4</sup> Dissertation, Graz (Universität) 1945.

produkten kann aber aus den angeführten Versuchsergebnissen nichts ausgesagt werden.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über Ergebnisse von Modellversuchen, durch welche die bei der Härtung mit Hexa sich abspielenden Reaktionen ziemlich weitgehend aufgeklärt werden.

Erhitzt man *m*-Xylenol (I) mit Hexa (ungefähr im Verhältnis 6:2 Mol) in der Bombe, so bildet sich ein zitronengelbes Reaktionsprodukt, aus dem sich durch Umkristallisieren aus Alkohol eine farblose, in prismatischen Säulchen kristallisierende Verbindung isolieren ließ. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 39 bis 40 g aus 200 g *m*-Xylenol. Sie schmilzt bei 114 bis 115°; wir hielten sie anfänglich für ein Additionsprodukt des *m*-Xylenols mit Hexa.<sup>5</sup> Dieses kristallisierte Reaktionsprodukt enthält Stickstoff, ist in kalter, wäßriger Natronlauge unlöslich, in heißer Lauge und in warmer konz. Schwefelsäure aber farblos löslich. Die Elementaranalysen und die Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Formel  $C_{18}H_{23}O_2N$ . Die neue Verbindung ist nitrosierbar, enthält demnach eine sekundäre Aminogruppe. Die gelbe Nitrosoverbindung sublimiert sehr leicht, ist mit Wasserdampf unverändert flüchtig, schmilzt in reinem Zustand bei 67° und gibt mit Phenol und Schwefelsäure eine schwach positive Nitrosoreaktion;<sup>6</sup> in wäßriger Natronlauge ist sie schon in der Kälte mit roter Farbe löslich.

Durch Acylieren mit Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid oder *p*-Brombenzoylchlorid erhält man Mono-acylverbindungen, die durch siedende methylalkoholische Natronlauge nicht verseift werden. Diese Verbindungen sind demnach wohl *N*-Acyllderivate.

Das Vorhandensein einer sekundären Aminogruppe in der aus *m*-Xylenol (I) mit Hexa gewonnenen Verbindung  $C_{18}H_{23}O_2N$  führte uns zur Annahme, daß in ihr ein Derivat des Dibenzylamins der Formel II vorliegt. Diese Auffassung ließ sich durch Synthese bestätigen, sie stimmt auch mit den von uns studierten Umsetzungen überein.

Zur Synthese des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamins (II) benützten wir ein von *Th. Curtius* und *H. Franzen*<sup>7</sup> angegebenes Verfahren.

Aus *m*-Xylenolaldehyd (VIII) [dargestellt aus *m*-Xylenolalkohol (VII) durch Oxydation mit *m*-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium]<sup>8</sup> stellten wir nach den Angaben von *N. Schapiro*<sup>9</sup> durch Umsetzung mit Hydrazinsulfat das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-benzaldazin (IX) dar. Die Reduktion dieser Verbindung in alkoholischer Lösung mit Zink und Eis-

<sup>5</sup> *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 264 (1944).

<sup>6</sup> *Liebermann*, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 248 (1874).

<sup>7</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 553 (1901).

<sup>8</sup> Siehe *F. Hanus*, J. prakt. Chem. N. F. 155, 317 (1940).

<sup>9</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1105 (1933).

essig nach *Curtius* und *Franzen*<sup>7</sup> ergab das gesuchte 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamin (II). Die auf diesem Wege durch Synthese erhaltene Substanz erwies sich identisch mit dem eingangs beschriebenen Kondensationsprodukt aus m-Xylenol mit Hexa. Beide Verbindungen schmelzen bei 114 bis 115°, der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Auch die aus diesen beiden Substanzen erhaltenen Monoacetylderivate stimmen in ihren Eigenschaften überein.

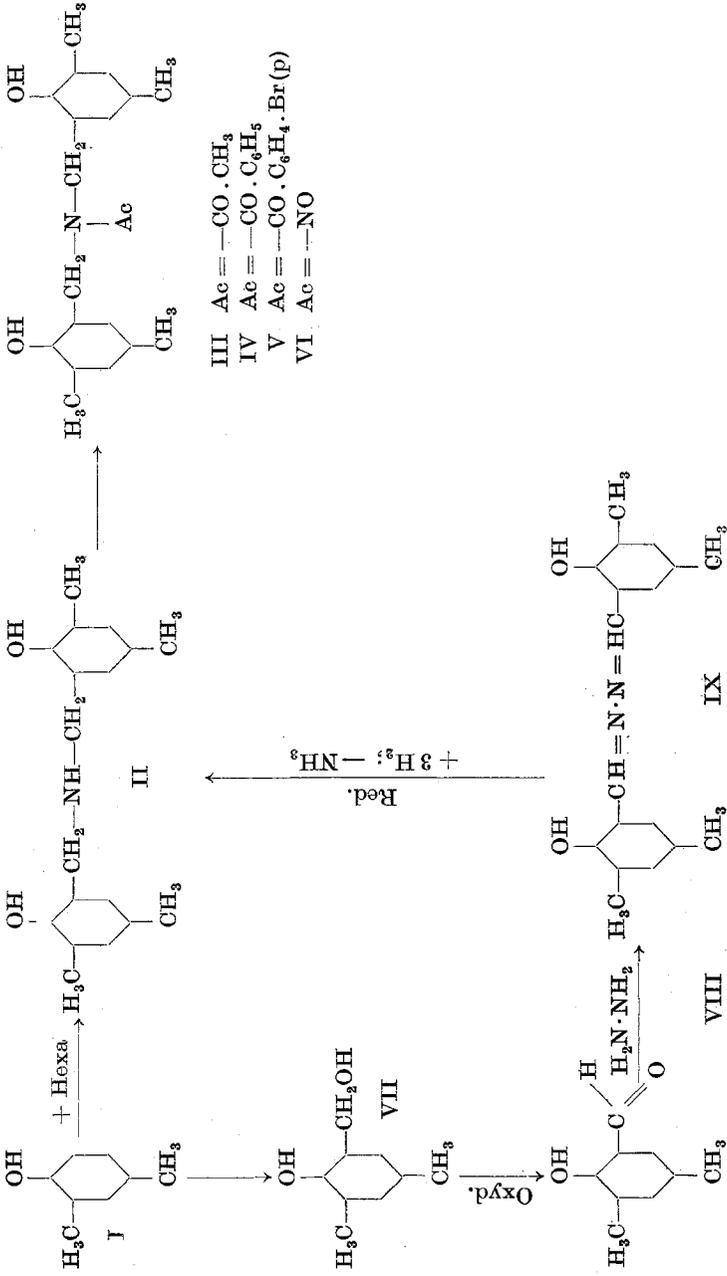
Die Struktur des aus m-Xylenol mit Hexa gewonnenen kristallisierten Kondensationsproduktes ist durch das Ergebnis dieser Versuchsreihe sichergestellt. Die neue Verbindung ist ein 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamin (II), ihr Nitrosoderivat entspricht der Formel VI, die Monoacetylverbindungen<sup>10</sup> den Formeln III, IV und V.

Für die Kenntnis der Vorgänge der Phenolhärtung mit Hexa ist die Feststellung, daß bei der Kondensation von m-Xylenol mit Hexa ein 2,2'-Dioxy-dibenzylaminderivat entsteht, von Bedeutung. Sie zeigt zunächst, daß auch bei der Härtung von Phenolen mit Hexa nur die freien o-Stellen und, wie untenstehend noch dargetan wird, die freie p-Stelle reagieren. Das Mesityl (X), in dem die p- und die o-Stellen besetzt sind, wird durch Behandeln mit Hexa nicht verändert. Bei einigen Versuchen dieser Art, die *H. Pichelmayr*<sup>4</sup> ausführte, konnten die Ausgangssubstanzen unverändert zurückgewonnen werden.

Die Umsetzung von Phenolen mit Hexa erfolgt, wie unsere Versuche zeigen, primär unter Bildung von Verbindungen, in welchen die Phenolbausteine durch Dimethylenamino-Brücken  $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$  verknüpft sind. Nun entstehen aber bei der Härtung von Phenolen mit Hexa bei einem genügenden Phenolüberschuß und bei höheren Reaktionstemperaturen (Abb. 1 und 2) N-freie Harze. Demnach muß bei der weiteren Härtung durch eine Sekundärreaktion der Stickstoff der Dimethylenamino-Brücke durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur oder durch überschüssiges Phenol unter Änderung des Aufbauprinzips abgespalten werden.

Um zunächst die durch höhere Temperaturen bewirkten Umsetzungen kennenzulernen, untersuchten wir das Verhalten des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamins (II) bei der thermischen Härtung und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte. Die Versuche brachten folgendes Ergebnis:

<sup>10</sup> Die beiden in den Monoacetylverbindungen III, IV und V vorhandenen freien phenolischen Hydroxylgruppen ließen sich durch weitere Acylierung nicht erfassen. Versuche in dieser Richtung verliefen negativ. Die Nitrosoverbindung VI lieferte hingegen bei der Acetylierung ein Acetylderivat, das im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in kalter, wäßriger Natronlauge unlöslich ist. Beim Erwärmen tritt Verseifung ein, die Substanz löst sich mit roter Farbe auf.



Erhitzt man die Verbindung II im Kohlendioxyd-Strom, so beginnt bei 160 bis 170° (Badtemperatur) eine geringe Abspaltung von Ammoniak. Bei Erhöhung der Temperatur auf etwa 200° geht im Laufe von 4 Stunden ein gelbes Öl über, das in der Vorlage allmählich zu langen, spießigen Kristallen erstarrt. (Dest.-Prod. A).

Nach Steigerung der Temperatur des Heizbades auf etwa 350° setzte sich in dem vorgelegten Gefäß ein gelblichweißer Belag und eine geringe Menge langer, spießiger Nadeln ab (Dest.-Prod. B). Der Geruch der Destillate deutete darauf hin, daß sich neben Ammoniak auch Methylamin abgespalten hatte.

Als letztes Destillat ging bei 350 bis 370° eine geringe Menge eines grünlich gefärbten Öles über, das nach einigem Stehen braune Farbe annahm (Dest.-Prod. C).

Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen brachte folgendes Resultat:

Das in langen, gelblichen Nadeln kristallisierende Destillationsprodukt A ist in Äther, Alkohol und Aceton farblos, in wäßriger Natronlauge mit gelber Farbe leicht löslich. Durch Umfällen aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure und nachträgliche Sublimation bei Wasserbadtemperatur kann es leicht gereinigt werden. Die reine, in weißen Nadeln kristallisierende Verbindung ist nunmehr farblos in wäßriger Natronlauge löslich und schmilzt bei 67,8° (korr.); der Mischschmelzpunkt mit reinem Mesitol ergab keine Depression, sie ist demnach Mesitol (X).

Das Destillationsprodukt B besteht ebenfalls zum größten Teil aus Mesitol, nur ein kleiner, dunkelbrauner, harziger Anteil dieser Fraktion ist in Lauge unlöslich.

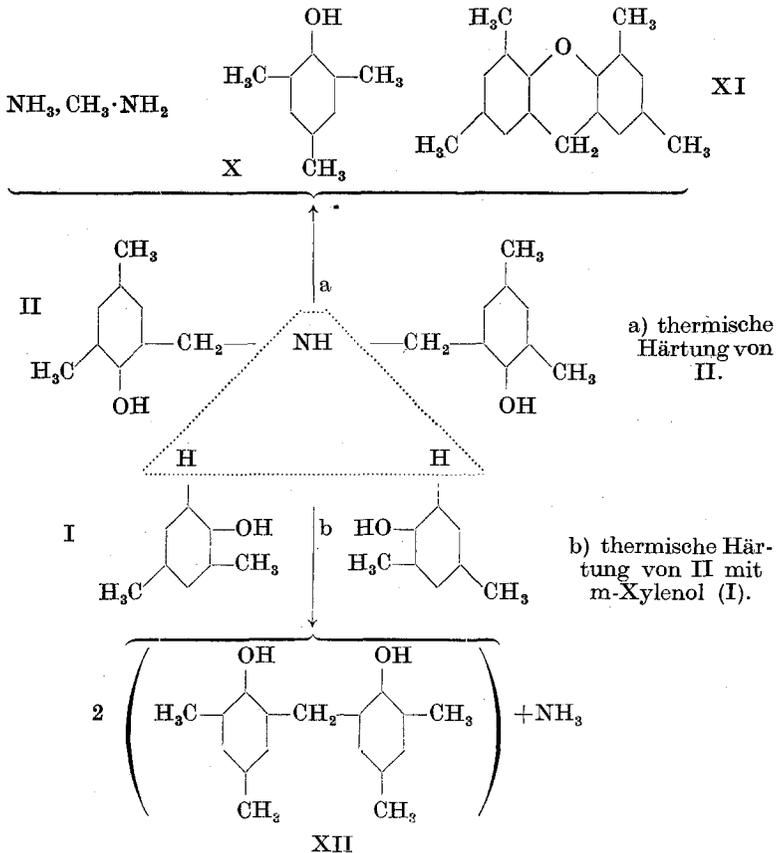
Das Destillationsprodukt C löst sich auch in wäßriger Natronlauge nicht auf. Durch Umkristallisieren aus Alkohol konnte eine in weißen Nadeln kristallisierte Substanz mit dem konstanten Schmelzpunkt 112° erhalten werden. Diese Verbindung enthält keinen Stickstoff und entspricht in ihrer Zusammensetzung einem Tetramethylxanthen. Offenbar liegt das noch nicht beschriebene 2,4,5,7-Tetramethylxanthen (XI) vor, das wohl über das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan (XII) entstanden sein muß.

Die Entstehung der von uns isolierten thermischen Zerfallsprodukte ist mit der Struktur des Ausgangsstoffes II leicht in Einklang zu bringen.

Die Zersetzungsprodukte X und XI enthalten keinen Stickstoff; aus der Bildung von XI geht hervor, daß beim thermischen Härtungsprozeß eine Umwandlung der primär gebildeten Dimethylenamino-  
brücken in Methylenbrücken erfolgen kann. Umsetzungen analoger Art scheint aber auch, wie aus den Abb. 1 und 2 ersichtlich, ein Überschuß

an Phenol zu bewirken. Daß diese Annahme zutrifft, ließ sich auch durch entsprechende Versuche mit der Verbindung II beweisen.

Erhitzt man diese Verbindung für sich auf etwa  $190^\circ$ , so wird nur eine geringe Menge Ammoniak abgespalten. Hingegen entweicht, wie *H. Pichel-mayer*<sup>4</sup> feststellte, fast der ganze Stickstoff in Form von Ammoniak beim Erhitzen dieses Dibenzylaminderivates (II) mit der 3fachen Menge Phenol. Durch das Vorhandensein von Phenol mit freien reaktionsfähigen Kernwasserstoffatomen findet eine Aufspaltung der Dimethylenaminobrücken statt, wobei sich Methylenbrücken ausbilden. Nachstehend beschriebener Versuch zeigt das Zutreffen dieser Annahme.



Erhitzt man die Verbindung II mit m-Xylenol (0,01 : 0,02 Mol) allmählich auf  $280^\circ$ , so spaltet sich Ammoniak ab. Das Reaktionsprodukt erstarrt nach 24stündigem Stehen zu einer gelben kristallinen Masse. Durch Umfällen aus wäßriger, alkalischer Lösung mit verdünnter Salzsäure, Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Sublimieren ge-

reinigt, erhält man die Substanz in fast weißen Nadeln, die bei 148° schmelzen. Sie ist identisch mit dem 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-diphenylmethan (XII). Der Mischschmelzpunkt mit einem früher<sup>5</sup> auf anderem Wege erhaltenen Präparat ergab keine Depression. Die Bildung dieser Verbindung beim Erhitzen von II mit m-Xylenol, das eine freie o-Stelle besitzt, beweist, daß Dimethylenaminobrücken durch Phenole unter Abspaltung von Ammoniak in Methylenbrücken (Reaktionsschema b) übergehen können. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß in den durch Härtung von Phenolen mit Hexa dargestellten N-freien Harzen die Phenolbausteine durch CH<sub>2</sub>-Brücken verknüpft sein können.

Im Anschluß an die Versuche mit m-Xylenol II studierten wir auch die Einwirkung von Hexa auf 2,6-Dimethylphenol (XIII), das eine zum phenolischen Hydroxyl freie, reaktionsfähige p-Stelle enthält. Diese Versuchsreihe ist zwar noch nicht abgeschlossen, ihre bisherigen Ergebnisse auch noch nicht einwandfrei gesichert; sie bringen aber eine Erweiterung des oben geschilderten Materials und erschließen neue Einblicke in den Ablauf der Phenolhärtung mit Hexa. Da die Fortführung unserer Versuche durch den Mangel an Ausgangsstoffen sehr erschwert ist, teilen wir nachstehend die bisher erhaltenen Resultate mit.

2,6-Dimethylphenol gibt beim Erhitzen mit Hexa (5 g : 1,8 g) in der Bombe<sup>5</sup> auf 160° 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan (Schmp. 175°, XIV). Nimmt man hingegen einen starken Überschuß an Hexa (die zwei- bis dreifache Gewichtsmenge des Dimethylphenols) und kondensiert im offenen Kölbchen bei 130° (Heizbadtemperatur), so läßt sich das auf diesem Wege erhaltene Reaktionsprodukt durch Umkristallisieren aus Alkohol in farblosen, derben Kristallen gewinnen, die bei 178 bis 179° schmelzen (Verbindung A). Diese Verbindung enthält rund 12% Stickstoff. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich aus ihr ein in weißen Schuppen kristallisierendes Acetylderivat (Schmp. 135°), das nach den Ergebnissen der Elementaranalyse der Monoacetylverbindung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-1,1'-dibenzylamins (III) isomer ist. Offenbar liegt das Monoacetylderivat XVIII vor.

Das ursprüngliche Reaktionsprodukt (Verbindung A) entspricht in der Zusammensetzung einer Verbindung aus 3 Mol. 2,6-Dimethylphenol + 1 Mol. Hexa (C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Die leichte Überführbarkeit in das Acetylderivat XVIII ist mit der Annahme, daß eine Molekülverbindung vorliegt, nicht gut vereinbar. Molekülverbindungen von Phenolen mit Hexa sind zwar von verschiedenen Forschern dargestellt worden, sie sind aber im allgemeinen wenig beständig und zerfallen häufig schon beim Lösen in ihre Komponenten.<sup>11</sup>

<sup>11</sup> Siehe bei R. Pummerer und J. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1255 (1923).

Das in Wasser unlösliche, stickstoffreiche Kondensationsprodukt (Verbindung A) löst sich aber in organischen Mitteln unverändert auf. Die durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid bewirkte Umsetzung zur Verbindung XVIII deutet darauf hin, daß drei von den vier Stickstoffatomen leicht abspaltbar sind. Eine Aufspaltung gleicher Art wird durch siedende, verdünnte Schwefelsäure bewirkt; als Reaktionsprodukte entstehen Ammoniak, wahrscheinlich Methylamin, Formaldehyd, das schwefelsaure Salz XIX und vielleicht auch Mesitol.

Quantitative Bestimmungen ergaben, daß bei der Zersetzung der Verbindung A ( $C_{30}H_{42}O_3N_2$ ) mit verdünnter Schwefelsäure 3 Mol. Ammoniak entbunden werden. Daß Formaldehyd in geringerer Menge (ungefähr 1 Mol.) frei wird, ist wohl darauf zurückzuführen, daß ein Teil des Stickstoffes als Methylamin abgespalten wird.

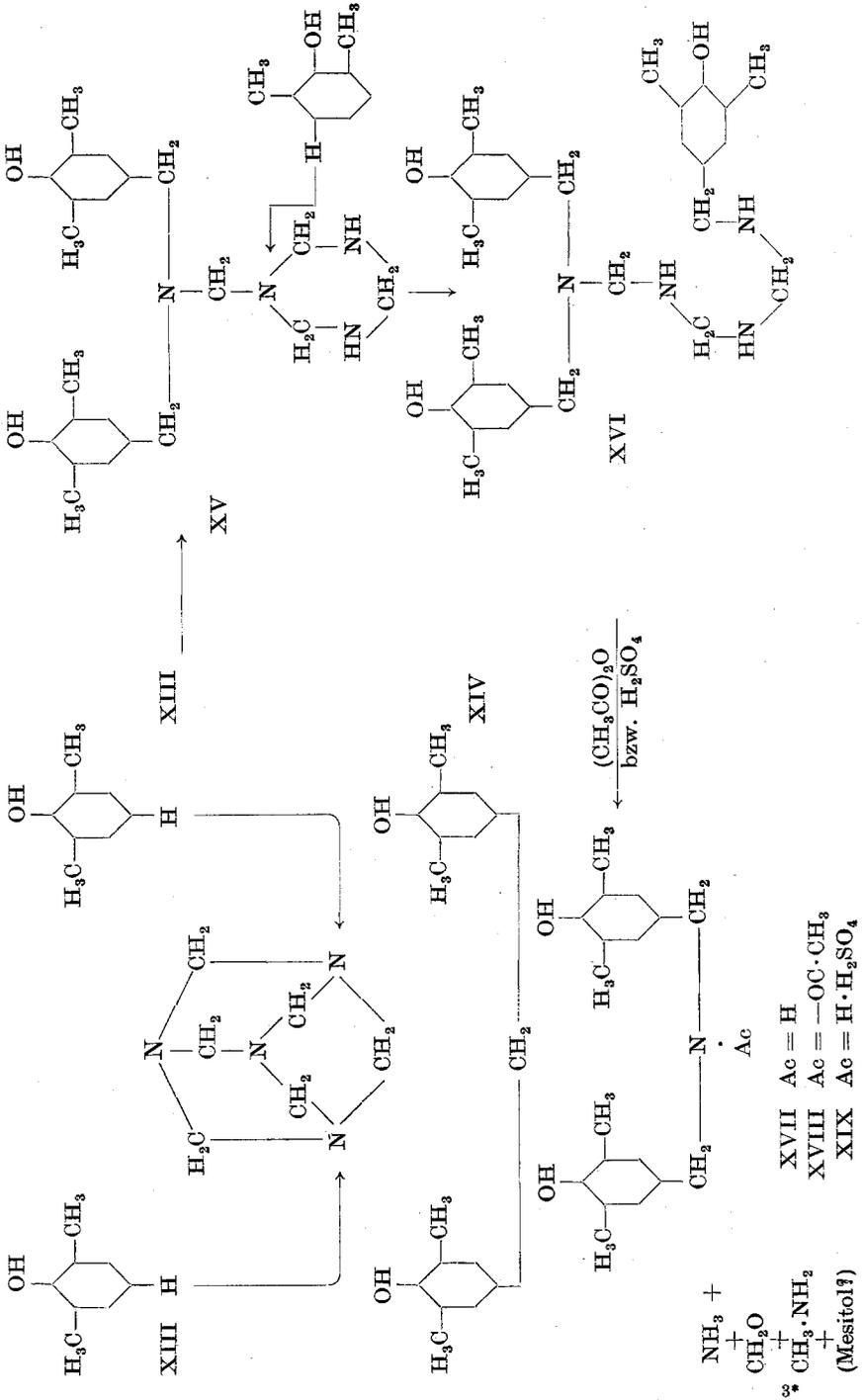
Aus diesen Befunden kann man den Schluß ziehen, daß in der Verbindung A das Hexamethylentetramin nicht in seiner ursprünglichen Form enthalten ist. Da die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid bzw. mit verdünnter Schwefelsäure Dibenzylaminoderivate (XVIII, XIX) liefert, müssen zwei Moleküle 2,6-Dimethylphenol in der Verbindung A durch eine Dimethylenaminobrücke  $—CH_2 \cdot NH \cdot CH_2—$  verbunden sein. Ihre Entstehung ist wohl durch eine Aufspaltung des Hexas bei der Kondensation mit 2,6-Dimethylphenol bedingt. Unser Versuchsmaterial gibt aber keinen sicheren Aufschluß über die Art der Bindung des 3. Moleküls 2,6-Dimethylphenol. Daß die Verknüpfung der Dimethylphenolmoleküle bei der Umsetzung von I und XIII mit Hexa nicht durch den Stickstoff erfolgt, kann durch die nun festgestellte Bildung der Dibenzylaminoderivate II und XVII als erwiesen gelten. Als Zwischenprodukte können, wie die Entstehung der Verbindung A aus 2,6-Dimethylphenol und Hexa zeigt, stickstoffreiche Verbindungen auftreten, die noch alle Atome des Hexas enthalten.

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes nehmen wir auf Grund unseres bisherigen Versuchsmaterials an, daß bei der unter den angegebenen Bedingungen eintretenden Umsetzung von 2,6-Dimethylphenol (XIII) mit Hexa über ein Zwischenprodukt XV die Verbindung A ( $C_{30}H_{42}O_3N_4$ ) der mutmaßlichen Formel XVI entsteht.

Die Möglichkeit einer Aufspaltung des Hexas bei der Umsetzung mit Phenolen zogen schon *M. Harvey* und *L. H. Baekeland* in Betracht.<sup>11</sup>

Der durch Essigsäureanhydrid bzw. kochende, verdünnte Schwefelsäure bewirkte Zerfall der Verbindung A (XVI?) in die Dibenzylaminoderivate XVIII und XIX, Ammoniak, Methylamin, Formaldehyd (und vielleicht auch Mesitol) kann mit der angenommenen Strukturformel gut in Einklang gebracht werden.

Das Ergebnis unserer Arbeiten klärt den Ablauf des Härtungsprozesses von Phenolen mit Hexa ziemlich weitgehend auf. Es beweist, daß zu-



nächst über stickstoffreiche Zwischenprodukte Verbindungen entstehen, welche Dimethylenaminobrücken enthalten. Diese gehen mit weiterem Phenol unter Abspaltung von Ammoniak (und Aminen) in Harze über, in welchen die Phenolbausteine durch Methylenbrücken verknüpft sind.

### Experimenteller Teil.

2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-1,1'-dibenzylamin (II) [aus m-Xylenol (I) + Hexa].

Man erhitzt ein Gemenge von 7,5 g m-Xylenol und 2,5 g Hexa zwei Stunden im Bombenrohr auf 130 bis 140°. Beim Öffnen der Bombe entweicht Ammoniak. Man löst den Inhalt (eine zitronengelbe, glasige Masse) in Äther, verreibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels den Rückstand zur Entfernung von unverändertem Hexa mit Wasser und kristallisiert dann aus siedendem Alkohol oder Aceton-Wasser (1 : 1) mehrmals um. Weiße, prismatische Säulchen, Schmp. 114 bis 115°. Bei Aufarbeitung mehrerer Versuche erzielten wir aus 200 g m-Xylenol eine Ausbeute von 39,5 g an reiner Verbindung II.

Die Verbindung ist in Äther, siedendem Alkohol, Essigester, Aceton und Trichloräthylen löslich, in kalter, wäßriger Natronlauge kaum löslich.

Zur Mikroanalyse wurde bei 80° getrocknet. Die Molekulargewichtsbestimmung führten wir nach dem Verfahren von *E. Fromm* und *A. Friedrich*<sup>12</sup> aus; als Lösungsmittel diente Naphthalin.

$C_{18}H_{23}O_2N$	Ber. C 75,74, H 8,13, N 4,91, Mol.-G. 285,2.
	Gef. C 76,64, H 8,01, N 5,52, Mol.-G. 282,8.

*Acetylverbindung* (III). Zur Acetylierung erhitzt man 0,5 g der Verbindung II mit 5 g Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure etwa 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade. Die Dibenzylaminoverbindung II löst sich in etwa 2 bis 3 Minuten auf. Nach dem Erkalten gießt man die Reaktionsflüssigkeit in etwa 100 ccm warmes Wasser und kristallisiert die nach einiger Zeit harzig werdende Abscheidung aus wenig siedendem Alkohol mehrmals um. Weiße Nadeln, Schmp. 175°, in Äther schwer, in siedendem Alkohol, Essigester und Benzol leicht löslich.

$C_{20}H_{25}O_3N$	(327,2)	Ber. C 73,35, H 7,70, N 4,28.
		Gef. C 73,70, H 7,72, N 4,26.

*Benzoylverbindung* (IV). In eine Aufschlemmung von 2 g fein gepulvertem 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamin (II) in 100 g 10%iger wäßriger Natronlauge trägt man unter Schütteln 10 g Benzoylchlorid in kleinen Anteilen ein. Zur Reinigung kristallisiert man das Reaktionsprodukt mehrmals abwechselnd aus siedendem Alkohol und siedendem

<sup>12</sup> Z. angew. Chem. 39, 824 (1926).

Benzol um. Weiße Plättchen, Schmp. 168 bis 169°, Ausbeute 0,3 bis 0,4 g.

Die Benzoylverbindung ist auch in Äther löslich.

$C_{25}H_{27}O_3N$  (389,2) Ber. N 3,59. Gef. N 3,37.

*p*-Brombenzoylverbindung (V). Man schüttelt eine Aufschlemmung von 1,9 g fein gepulverter Dibenzylaminoverbindung in 250 ccm 20%iger Natronlauge 10 Stunden mit einer Lösung von 8 g *p*-Brombenzoylchlorid in Äther, trennt die mit kaltem Wasser gewaschene ätherische Lösung ab und verdampft das Lösungsmittel.

Der Rückstand wird zur Reinigung aus siedendem Alkohol mehrmals umkristallisiert. Weiße, schuppige Kristalle, Schmp. 178 bis 179°.

$C_{25}H_{24}O_3NBr$  (468,1) Ber. C 64,09, H 5,59, N 2,99, Br 17,07,  
Gef. C 63,57, H 5,86, N 2,57, Br 17,70.

*Nitrosoderivat* (VI). Ein gut gepulvertes Gemisch von 1,5 g der Dioxydibenzylaminoverbindung (II) mit 1,5 g Natriumnitrit teigt man mit wenig Wasser an und fügt dann unter Rühren bei Zimmertemperatur 20 ccm verd. Salzsäure in kleinen Anteilen zu. Das zitronengelbe Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen; man löst in 10%iger wäßriger Natronlauge, filtriert und fällt mit verdünnter Salzsäure. Nach zwei-stündigem Stehen scheidet sich das Nitrosamin in gelben Kristallen ab. In den tiefer siedenden organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, auch wäßrige Natronlauge löst das Nitrosamin schon in der Kälte mit roter Farbe auf. Das Nitrosamin sublimiert sehr leicht, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und gibt mit Phenol in konz. Schwefelsäure eine schwach grünblaue Färbung (*Liebermannsche* Nitrosoreaktion).

Zur Analyse wurde die Verbindung mehrmals aus siedendem Alkohol (unter Zusatz von Wasser) umkristallisiert. Sie kann auch durch Sublimieren gereinigt werden. Lange gelbe Nadeln, Schmp. 70°; Ausbeute 0,3 g.

$C_{18}H_{22}O_3N_2$  (314,2) Ber. N 8,92. Gef. N 8,77.

*Acetylierung des Nitrosamins* (VI). Man erhitzt 0,5 g Nitroverbindung VI mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit Natriumcarbonat und saugt das weiße Reaktionsprodukt ab.

Zur Analyse wurde die Acetylverbindung abwechselnd aus Alkohol und Aceton, durch Zugabe von Wasser zur kochenden Lösung bis zur beginnenden Trübung umkristallisiert. Weiße, rhombische Kristalle, Schmp. 57 bis 58°; unlöslich in kalter wäßriger Natronlauge, in heißer Lauge mit roter Farbe löslich (Verseifung!).

$C_{22}H_{26}O_5N_2$  (398,2) Ber. N 7,04. Gef. N 6,70.

## 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-benzaldazin (IX).

Zu 4 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd (VIII) in 5 ccm Alkohol fügt man eine konz. Lösung von 2 g Hydrazinsulfat in Wasser und erhitzt einige Minuten zum Sieden, wobei sich ein gelber, kristalliner Niederschlag abscheidet. Nach dem Erkalten saugt man ab und reinigt das Reaktionsprodukt durch Umkristallisieren aus Benzol, Toluol, Essigester oder Aceton-Wasser (1 : 1). Schwach gelb gefärbte Nadeln, Schmp. 222°. Ausbeute 2,5 g.

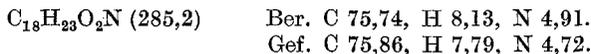
Die neue Verbindung ist auch in heißer, wäßriger Natronlauge schwer löslich.



## 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamin (II) aus IX.

In 200 ccm siedendem Alkohol trägt man in kleinen Anteilen ein gut verriebenes Gemenge von 0,5 g Aldazin IX und 5 g Zinkstaub ein und fügt anteilweise eine Mischung von 10 ccm Eisessig und 25 ccm Alkohol zu. Man erhitzt noch 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden, trennt nach dem Erkalten vom unverbrauchten Zink, engt die Flüssigkeit auf etwa 50 ccm ein und gießt dann in eine Mischung von 100 ccm Wasser + 20 ccm konz. Salzsäure. Das nach etwa zweistündigem Stehen abgeschiedene, weiße, salzsaure Salz von II wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Zur Gewinnung des freien Dibenzylamins (II) löst man das salzsaure Salz in wäßriger Lauge und fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd. Die Fällung wurde mehrmals abwechselnd aus Alkohol und Aceton-Wasser (1 : 1) umkristallisiert. Weiße, prismatische Nadeln, Schmp. 114 bis 115°; der Mischschmelzpunkt mit der aus m-Xylenol (I) und Hexa gewonnenen Verbindung ergab keine Depression.



Zur weiteren Identifizierung wurde nach der oben angegebenen Vorschrift auch die synthetisch dargestellte Verbindung II acetyliert. Das *Acetylderivat* kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 175° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Präparat zeigte keine Depression.

## Härtung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamins (II).

In einem Kölbchen mit eingeschliffenem Gasableitungsrohr wurden 10 g der Verbindung II unter Durchleiten von Kohlendioxyd im Graphitbad zunächst auf etwa 200° erhitzt.

Bei etwa 160 bis 170° begann die Abspaltung einer geringen Menge Ammoniak, bei etwa 200° ging im Laufe von 4 Stunden ein zitronengelbes

Öl über, das in der Vorlage zu langen, spießigen Nadeln erstarrte (Destillationsprodukt A):

Nun wurde die Vorlage gewechselt, die Temperatur des Bades auf 280° gesteigert und das Erhitzen weitere 4 Stunden fortgesetzt. In der Vorlage setzte sich ein gelblich-weißer Belag und eine geringe Menge spießiger Nadeln ab. (Destillationsprodukt B.) Die Abgase rochen nach Ammoniak und Methylamin.

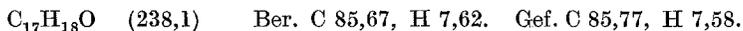
Schließlich wurde nach neuerlichem Wechseln der Vorlage durch Erhöhung der Heizbadtemperatur auf 350 bis 370° noch eine geringe Menge eines grünlich gefärbten, öligen Destillates (Destillationsprodukt C) erhalten, die Abgase wiesen starken Geruch nach Methylamin auf.

Das Destillationsprodukt A wurde zunächst aus seiner Lösung in verdünnter wäßriger Natronlauge durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gefällt, die hierbei in schwach rötlichen Nadeln erhaltene Substanz zur weiteren Reinigung bei Wasserbadtemperatur sublimiert.

Lange, weiße, spießige Nadeln (Ausbeute 0,7 g), Schmp. 67,8°; der Mischschmelzpunkt mit Mesitol ergab keine Depression.

Aus dem Destillationsprodukt B läßt sich durch Behandeln mit wäßriger Natronlauge ebenfalls Mesitol gewinnen. Der geringe laugenunlösliche Anteil war eine braunschwarze, harzige Masse, aus der kein reines Produkt zu erzielen war.

Das Destillationsprodukt C ist in wäßriger Natronlauge unlöslich und kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten Schmp. 112 bis 113° aufweisen. Dieses Produkt ist offenbar das 2,4,5,7-Tetramethylxanthen (XI) (Ausbeute etwa 0,3 g).



Härtung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamins mit m-Xylenol (I).

2,85 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) der Verbindung II wurden mit 2,5 g ( $\frac{2}{100}$  Mol) m-Xylenol (I) in Kohlendioxidatmosphäre 3 Stunden auf 280° (Heizbadtemperatur) erhitzt. Es entwich ziemlich reichlich Ammoniak, in die Vorlage destillierte ein flüssiges, bräunlich gefärbtes Produkt, das phenolartigen Geruch aufwies.

Der Kolbeninhalt erstarrte nach 24stündigem Stehen zu einer gelben, in Äther und Alkohol leicht löslichen, kristallinen Masse; sie wurde in 150 ccm 5%iger wäßriger Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die braune flockige Fällung wurde nochmals aus 250 ccm 1%iger Natronlauge umgefällt und die so erhaltene Substanz mehrmals aus siedendem Alkohol durch Zufügen von Wasser bis zur beginnenden Trübung umkristallisiert und anschließend sublimiert.

Weißer Nadeln, Schmp. 148°; Ausbeute 0,7 g. Der Mischschmelzpunkt mit einem früher<sup>5</sup> auf anderem Wege erhaltenen 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-1,1'-diphenylmethan (XII) zeigte keine Depression.

#### Kondensation von 2,6-Dimethylphenol (XIII) mit Hexa.

Ein gut verriebenes Gemenge von 3,5 g Xylenol (XIII) mit 8 g Hexa erhitzt man 2 bis 3 Stunden auf 120 bis 130°. Zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem Hexa verreibt man das Rohprodukt mit 150 ccm Wasser und kristallisiert den Rückstand mehrmals aus Alkohol um. Weiße, derbe Kristalle, löslich in siedendem Aceton, Essigester und Toluol, unlöslich in siedendem Wasser; Schmp. 178 bis 179°, Ausbeute etwa 1 g.

$C_{30}H_{42}O_3N_4$  (506,3; XVI?) Ber. C 71,10, H 8,36, N 11,06.  
Gef. C 70,81, 71,67, H 8,23, 8,21, N 12,55.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Kondensationsprodukt (XVI?) aus 2,6-Dimethylphenol und Hexa.

0,4 g des Kondensationsproduktes wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure unter Rückfluß 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und das Reaktionsprodukt mehrmals aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Weiße Plättchen, Schmp. 135°.

$C_{20}H_{25}O_3N$  (327,2; XVIII) Ber. C 73,35, H 7,70, N 4,28.  
Gef. C 72,83, H 7,02, N 3,94.

#### Einwirkung von kochender, verdünnter Schwefelsäure auf das Kondensationsprodukt aus 2,6-Dimethylphenol und Hexa.

0,2 g des Kondensationsproduktes (XVI) wurden mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure 1 Stunde zum Sieden erhitzt und dann die Lösung heiß filtriert. Aus der erkalteten, phenolartig riechenden Flüssigkeit schieden sich nach etwa einstündigem Kochen lange weiße Nadeln ab, die durch Umkristallisieren aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gereinigt wurden. Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich das Salz über 185° schwarz und schmilzt bei 193 bis 195°. Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{18}H_{25}O_6NS$  (383,3; XIX) Ber. N 3,68, S 8,36, Gef. N 3,82, S 7,99.

Bei einem zweiten Versuch wurden 0,4722 g des Kondensationsproduktes (XVI) mit 60 ccm kochender verdünnter Schwefelsäure (10 ccm konz. Schwefelsäure + 50 ccm) zersetzt und die gebildeten gasförmigen Spaltprodukte (Formaldehyd, Ammoniak, Methylamin) quantitativ bestimmt.

Der zunächst entweichende Formaldehyd wurde in Wasser aufgefangen und seine Menge jodometrisch ermittelt. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt, Ammoniak und Methylamin in einer mit 50 ccm n/10-Salzsäure beschickten Vorlage aufgefangen und der Verbrauch an n/10-HCl durch Rücktitration mit n/10-NaOH ermittelt.

Bei der Bestimmung des Formaldehyds wurden 21,87 ccm n/10-Jodlösung, bei der des Ammoniaks (bzw. Methylamins) 27,8 ccm n/10-Salzsäure verbraucht.

$C_{30}H_{42}O_3N_4$ (506,3; XVI?)	Ber. für 3 $CH_2O$ 17,78; für 3 $NH_3$ 10,02.
	Gef. für $CH_2O$ 6,45; für $NH_3$ 10,08.

Die Lösung der Ammonsalze wurde nach neuerlichem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wäßriger Natronlauge behandelt. Es trat der Geruch nach Ammoniak und Methylamin auf.