

und daß der stetige Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Umwandlung des Mediums von Cyclopentadien in Dicyclopentadien zurückzuführen ist.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Dimerisierung des Cyclopentadiens in reiner flüssiger Phase ist bei 25° C

$$k = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Minuten}^{-1}.$$

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XVIII., vorläufige Mitteilung: Über cyclische Mehrkernphenole.

Von A. Zinke, G. Zigeuner, K. Hössinger und G. Hoffmann.

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

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

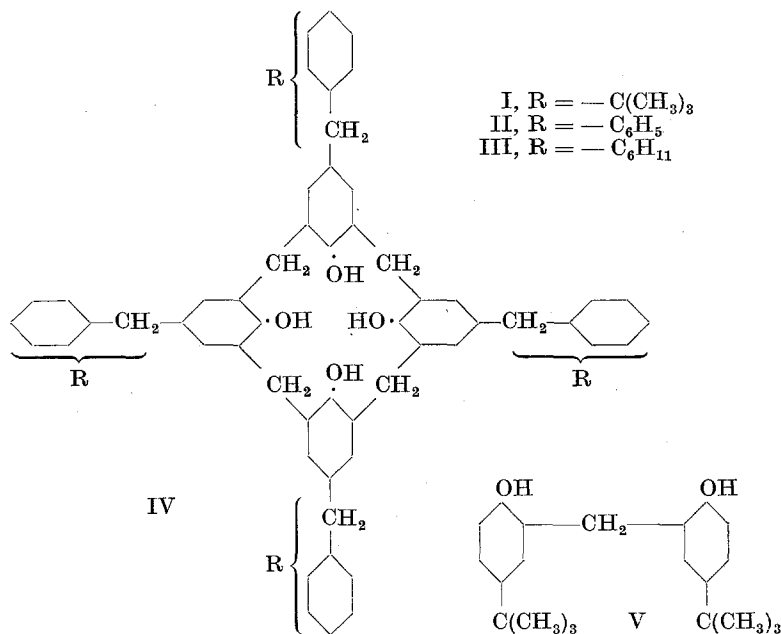
In einer früheren Abhandlung dieser Reihe beschrieben A. Zinke¹ und Mitarbeiter eine bei der Härtung eines aus *p*-tert.-Butylphenol dargestellten, nicht alkalifrei gewaschenen Resols in Leinöl sich bildende, kristallisierte Substanz. Diesem in ziemlich reichlicher Menge anfallenden Härtungsprodukt wurde die Struktur einer cyclischen Vierkern-Phenol-Verbindung I zugeschrieben. Die Phenolbausteine sind durch Methylenbrücken ringförmig verknüpft.

Wir haben nun weitere Versuche ausgeführt, die zu einer Klärung der Bildungsreaktion dieser interessanten Verbindung führen sollen. Wie wir feststellen konnten, entsteht sie auf analogem Wege auch aus einem Resol, das aus 2,2'-Dioxy-5,5'-di-*p*-tert.-butyldiphenylmethan (V) gewonnen wurde. Dem Leinöl kommt bei der Bildungsreaktion der cyclischen Verbindung keine Bedeutung zu, denn sie entsteht auch bei der Härtung in Paraffinöl.

Durch weitere Versuche stellten wir fest, daß auch aus anderen Phenolen dargestellte Resole in gleicher Art reagieren und cyclische Vierkernphenolverbindungen liefern. Es ist uns gelungen, aus *p*-Phenyl-*p*-Cyclohexyl- und *p*-Benzylphenol kristallisierte Härtungsprodukte (II, III und IV) zu gewinnen. Alle Verbindungen dieser Art zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und ihre hohen Schmelzpunkte (über 360°) aus. Bei langsamem Erhitzen tritt häufig keine Verflüssigung, sondern allmähliche Zersetzung ein. Man kann diese cyclischen Vierkernverbindungen als kristallisierte Modellsubstanzen von Phenolharzen ansehen. Besonders die aus dem *p*-Benzylphenol hergestellte Verbindung nähert sich in ihrem Verhalten dem der

¹ Ber. dtsh. Chem. Ges. 77, 264 (1944).

Resite. Ihr Molekulargewicht beträgt 785, acht Kerne sind durch Methylenbrücken verknüpft. Analog gebaute Verbindungen entstehen auch, wie *J. B. Niederl*² gezeigt hat, durch saure Kondensation von Phenolen mit Aldehyden.



Nähere Einzelheiten über die Ergebnisse unserer Untersuchungen werden wir in einer demnächst erscheinenden besonderen Mitteilung bringen.

Zur Frage der Abhängigkeit der Aktivität eines Katalysators von der Vorbehandlungstemperatur. (Vorläufige Mitteilung.)

Von **E. Cremer** und **R. Baldt**.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 11. Aug. 1948.

Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Bei sehr vielen heterogenen Umsätzen findet man bei der Auswertung kinetischer Messungen nach der *Arrheniusschen* Gleichung einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den beiden Konstanten dieser Gleichung, der die Form hat:

$$\log A = q/a + \text{const.} \quad (1)$$

(Aktivität *A*, Aktivierungswärme *q*)

² *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 2512 (1936).