

sekundäre Bildung nicht auszuschließen, sondern hier experimentell mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Die Untersuchungen werden weitergeführt und an dieser Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

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

XIX., vorläufige Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin IV.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiss.

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

(Eingelangt am 13. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

Unsere Arbeiten über die Härtung von Phenolen mit Hexa führten zum Ergebnis, daß als Zwischenprodukte dieser Reaktion Poly-(oxy-benzyl-)amine entstehen. Die bisher untersuchten monoreaktiven Phenole, das 2,4-Dimethylphenol<sup>1</sup> und das 2,6-Dimethylphenol,<sup>1, 2</sup> lieferten eine kristallisierbare Di- bzw. Tri-(oxy-benzyl-)aminoverbindung. Diese Zwischenprodukte gehen beim Erhitzen für sich oder glatter beim Erhitzen mit einem Überschuß an Ausgangsphenol unter Abspaltung von Methylamin bzw. Ammoniak in Diphenylmethanverbindungen<sup>1, 2</sup> über. Analog verhalten sich die Zwischenprodukte von polyreaktiven Phenolen.<sup>3</sup>

Um diese Erkenntnisse weiter zu sichern, dehnten wir unsere Versuche auf einige andere Phenole aus. Das 2,4-Dichlorphenol reagiert bei der Härtung mit Hexa analog dem 2,4-Dimethylphenol; es gelang sowohl die entsprechende Dibenzylaminoverbindung zu fassen als auch den Übergang in das Diphenylmethanderivat zu bewerkstelligen. Durch dieses Versuchsmaterial dürfte der Ablauf der Härtingsreaktion mit Hexa bei monoreaktiven Phenolen genügend geklärt sein.

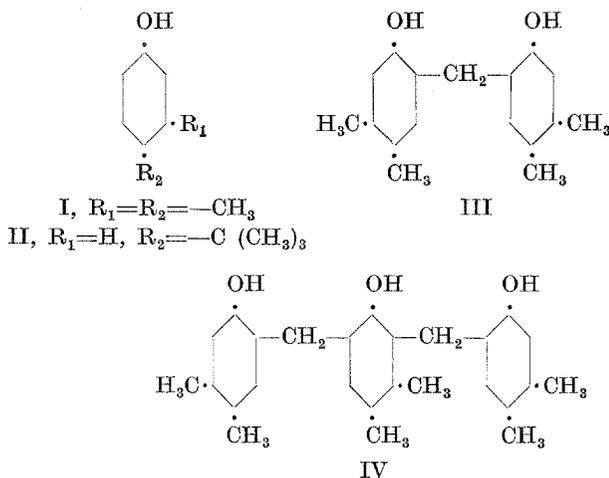
Um den Reaktionsablauf bei polyreaktiven Phenolen näher kennen zu lernen, führten wir Versuche mit 3,4-Dimethyl-, p-tert.-Butylphenol und Phenol aus. Die Phenole I und II liefern bei einer Reaktionstemperatur von etwa 130 bis 140° mit Hexa Härtingsprodukte, die aus Lösungsmitteln als mikrokristalline, schwach gelbe Substanzen erhalten werden können. Sie bestehen den Ergebnissen der Mol.-Gew.-Bestimmungen und den N-Werten nach aus Verbindungen, die durchschnittlich aus vier bis fünf durch Dimethylenaminobrücken verketteten Phenolkernen

<sup>1</sup> A. Zinke und St. Pucher, Mh. Chem. 79, 26 (1948).

<sup>2</sup> A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiss, Mh. Chem., im Druck.

<sup>3</sup> A. Zinke und F. Hanus, Mh. Chem. 78, 311 (1948).

aufgebaut sind. Diese Auffassung wird durch die Feststellung gesichert, daß sie beim Härten mit entsprechenden Mengen der Ausgangsphenole N-freie Endprodukte liefern, aus denen sich z. B. die Verbindungen (III und IV)<sup>4</sup> isolieren ließen.



Beim Erhitzen der Härtungsprodukte ohne Zusatz von Ausgangsphenol vermindert sich zwar auch der Stickstoffgehalt durch Abspaltung von Methylamin bzw. Ammoniak, jedoch sind die Endprodukte wesentlich tiefer (orangerot bis rotbraun) gefärbt und enthalten noch immer Stickstoff. Solche auf höhere Temperaturen für sich erhitzte Härtungsprodukte verlieren auch beim weiteren Härten mit überschüssigem Ausgangsphenol den Stickstoff nicht vollständig. Dies führte uns zur Vermutung, daß die Art der Stickstoffbindung eine Änderung erfahren hat. *Duff* und *Bills*<sup>5</sup> haben nun gezeigt, daß beim Erhitzen von  $\beta$ -Naphthol mit Hexa in Eisessig ein Azomethin entsteht, das durch Salzsäure zum 2.1-Naphtholaldehyd hydrolysiert werden kann. Eine analoge Spaltung erleiden auch die von uns bei höherer Temperatur ohne Phenolüberschuß dargestellten Härtungsprodukte. Wir konnten als Spaltprodukte die entsprechenden Phenolmonoaldehyde fassen, ein Beweis, daß tatsächlich Azomethinbindungen vorhanden waren. Auch das Phenol selbst liefert ähnliche Resultate. Auffallend ist nur, daß aus den Härtungsprodukten des Phenols mit Hexa bisher nur die Isolierung von Salicylaldehyd und p-Oxy-benz-aldehyd, nicht aber die von Poly-aldehyden gelang.

Unsere Auffassung, daß bei der Härtung von Phenolen mit Hexa zunächst Poly-benzylamin-ketten entstehen, die durch weiteres Härten mit einem

<sup>4</sup> Strukturbeweis s. *E. Ziegler* und *E. Zigeuner*, „Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen, III. Mitt.“, *Mh. Chem.*, im Druck.

<sup>5</sup> *J. C. Duff* und *E. J. Bills*, *J. chem. Soc. London* 1934, 1305.

Überschuß Phenol in N-freie Endprodukte übergehen, in denen die Phenolkomplexe durch Methylenbrücken verknüpft sind, wird auch durch die neuen Ergebnisse bestätigt. Unsere Versuche lassen aber auch eine gewisse Analogie im Verhalten der Poly-(oxy-benzyl)-äther, den Zwischenprodukten der Resolhärtung, und dem der Poly-(oxy-benzyl)-amine, den Zwischenprodukten der Hexahärtung, erkennen. Di-(oxy-benzyl)-äther liefern beim Erhitzen für sich Diphenylmethanverbindungen, Phenolaldehyde, methylierte Phenole, Diphenyläthane und Chinonmethide.<sup>6</sup> Di- und Tri-benzylamin<sup>7</sup> geben bei der thermischen Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak Toluol, Di-benzyl, Stilben und Lophin<sup>7</sup> (2,4,5-Triphenyl-imidazol<sup>8</sup>).

Die Ursache der Verharzung von Resolen und die der Bildung von Harzen aus Phenolen und Hexa liegt demnach im besonderen chemischen Charakter der Phenolalkohole bzw. Oxy-benzylamine. Diese Auffassung wollen wir durch zusätzliches Studium des Verhaltens von Oxy-benzylaminen noch experimentell begründen.

## Über die Wachstumsfähigkeit inhomogener Polymerisate.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach, H. Preußler und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

Über die Bildung inhomogener Mischpolymerisate aus Styrol und p-Divinylbenzol und über ihre Wachstumsfähigkeit in Styrol wurde schon berichtet.<sup>1</sup> Wir haben weitere Versuche über den Wachstumsvorgang ausgeführt.

Als „Keime“ wurden Stücke von ohne Peroxydzusatz rein thermisch erhaltenen inhomogenen Styrol-p-Divinylbenzolzuschpolymerisaten verwendet. Alle Wachstumsversuche, außer jenen zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit, wurden bei

<sup>6</sup> A. Zinke und E. Ziegler, Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).

<sup>7</sup> L. Brunner, Liebigs Ann. Chem. **151**, 133 (1869).

<sup>8</sup> Beilstein, 4. Aufl., Bd. XXIII, S. 318.

<sup>1</sup> J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. **78**, 293 (1948). — Inzwischen haben wir noch von folgenden, in der ersten Mitteilung nicht zitierten Arbeiten Kenntnis erhalten, die sich mit dem gleichen Gegenstand befassen: John W. Zemba und Gerald H. Coleman, U. S.-Patent 2311615 (16. Febr. 1943). — Edgar C. Britton, Gerald H. Coleman und John W. Zemba, U. S.-Patent 2331263 (5. Okt. 1943). — Edgar C. Britton, Harry Borden Marshall und Walter J. le Fèvre, U. S.-Patent 2341175 (8. Febr. 1944). — R. F. Dumbrook, India Rubber World, Nov. 1947 et seq. (Auszug von G. S. Whitby). — Technical Data Bulletin, Exp. Monomer Q-302.4 (Divinylbenzene). The Dow Chemical Company.