

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XXII. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin VI.

(Zur Kenntnis der Tribenzylaminbildung.)

Von

G. Zigeuner und **W. Schaden.**

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

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

(Eingelangt am 3. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Nach *A. Zinke* und *St. Pucher*¹ entsteht bei Härtung des 2,4-Dimethylphenols mit Hexa das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (I). Analog verhält sich das 2,4-Dichlorphenol². Weitere Untersuchungen von *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und Mitarbeitern³ über den Härtungsverlauf von o,o'-direaktiven Phenolen haben ergeben, daß sich hier Mehrkernverbindungen ausbilden, in denen die Phenolbausteine durch Dimethylenaminobrücken verknüpft sind.

Hingegen konnte bei Umsetzung des mono-p-reaktiven 2,6-Dimethylphenols mit Hexamethylentetramin lediglich das entsprechende Tribenzylamin in Form seiner Additionsverbindung an Hexa isoliert werden⁴.

Unsere weiteren Untersuchungen zeigten, daß sich auch bei Härtung des 2,4-Xylenols mit Hexa das entsprechende Tribenzylamin II ausbildet, wenn das Phenol in größerem Überschuß angewendet wird.

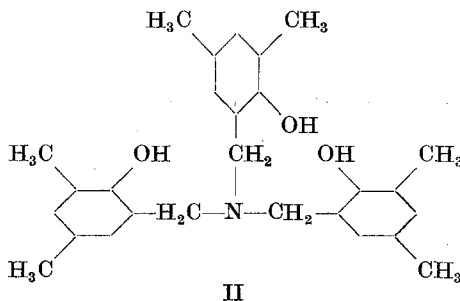
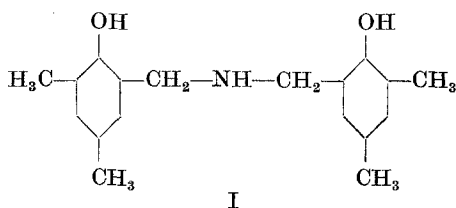
Nachdem bei Umsetzung von 2,4-Xylenol mit Hexa primär die Dibenzylaminstufe erreicht wird, war anzunehmen, daß erst die Wirkung des Phenols auf die Dimethylenverbindung I für die Tribenzylaminbildung

¹ Mh. Chem. **79**, 26 (1948).

² *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und Mitarbeiter, XX. Mittlg., Mh. Chem. **81**, 999 (1950).

³ XXI. Mittlg., Mh. Chem. **81**, 1098 (1950).

⁴ *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 160 (1948).



maßgebend sei. Die Untersuchungen, welche wir über das Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber Phenolen durchführten, bestätigten diese Ansicht.

Beim Verschmelzen des Dibenzylamins I mit 2,4-Xylenol (Badtemperatur 140°) trat kräftige Ammoniakentwicklung auf. Das Reaktionsprodukt wurde in Petroläther aufgenommen, der stickstoffhaltige Bestandteil durch Einleiten von gasförmigem HCl gefällt und aus dem salzsauren Salz die Base mit NH_3 in Freiheit gesetzt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, die sich als 2,2',2''-Trioxy-3,5,3',5',3''-hexamethyltribenzylamin (II) erwiesen⁵.

Die Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II gelang auch durch Erhitzen in Xylol bei Anwesenheit von 2,4-Xylenol, während bei Abwesenheit von Xylenol das Dibenzylamin I unverändert zurück-erhalten wurde.

Analoge Versuche mit 2,5-Xylenol führten zu denselben Ergebnissen. Das Tribenzylamin II konnte sowohl durch Verschmelzen des Dibenzylamins I mit 2,5-Xylenol (Badtemp. 130°) als auch durch 3stündiges Kochen in Xylol bei Anwesenheit von 2,5-Xylenol in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden.

Die Aufarbeitung ähnlicher Ansätze mit 3,5-Xylenol und Phenol gestaltete sich infolge harziger Beimengungen schwieriger. Bei Reaktionstemperaturen von 100° konnte die Trimethylenaminverbindung II in Ausbeuten von ungefähr 60% isoliert werden. Das Auftreten von Neben-

⁵ K. Hultsch erhielt beim Erhitzen des Dibenzylamins I mit 2,4-Xylenol im wäßrigen Medium dasselbe Resultat. Ber. dtsh. chem. Ges. 82, 24 (1949).

Zweifellos wird der Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II eine Aufhebung des stabilisierenden H-Brückensystems des Dibenzylamins I⁶ vorausgehen. Dies könnte als Wirkung des *E*-Effektes der negativierten Kernstellen der Phenole gedeutet werden, welche ihrerseits die Protonen der H-Brücken des Dibenzylamins I beanspruchen. Dafür würde auch die Unwirksamkeit von Mesitol und Phenylazetat sprechen, in welchen Verbindungen die *E*-Effekte durch Abdeckung der Kernstellen bzw. des phenolischen Hydroxyls weitgehend geschwächt sind. Gegen die eben angeführte Deutung spricht die Stabilität des Dibenzylamins I gegenüber 2,6-Xylenol. Dieses Phenol zeichnet sich durch eine besondere Reaktionsfähigkeit seiner p-Stelle aus und müßte, falls tatsächlich der *E*-Effekt für die Tribenzylaminbildung maßgebend ist, die letztere glatt hervorrufen.

Denkbar wäre auch eine Störung des H-Brückensystems des Dibenzylamins I durch eine Art Salzbildung zwischen dem phenolischen Hydroxyl der Phenolkomponente und dem Dimethylenaminstickstoff, wodurch eventuell eine Aktivierung des gesamten Systems möglich wäre. Die Unwirksamkeit von Mesitol und 2,6-Xylenol widerlegen diese Hypothese. Auch müßte dann das 2,4-Dichlorphenol als relativ saures Phenol die Umwandlung am ehesten beschleunigen; wie schon oben erwähnt, findet jedoch beim Verschmelzen dieses Phenols mit dem Dibenzylamin I keine Tribenzylaminbildung, sondern Kernverdrängung unter Erhalt der Dimethylenaminbrücke statt.

Verantwortlich für die katalytische Wirkung der o-reaktiven Phenole dürfte daher weder der *E*-Effekt, noch das phenolische Hydroxyl allein, sondern die Gruppierung des phenolischen Hydroxyls mit der freien o-Stelle sein, welche gemeinsam unter Aufhebung der H-Brücken des Dibenzylamins I mit dem Stickstoff desselben ein besonders reaktionsfähiges Addukt bilden. Dieses ist durch eine Polarisierung der C—N-Bindungen (eventuell auch der Kern-Methylenverbindungen) ausgezeichnet. Gleichzeitig sind in ihm die Wasserstoffe des Dibenzylaminstickstoffes und der reaktiven o-Stellen des Phenols gelockert. Diese Lockerung erstreckt sich bei kernreaktiven Dibenzylaminen auch auf jene der freien Kernpositionen. Für den weiteren Reaktionsablauf maßgebend sind die Positionen mit den am leichtesten als Protonen ablösbaren Wasserstoffen, welche nun die polarisierten C—N-Bindungen der Dimethylenaminbrücken kracken. Im speziellen Fall des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (I), also eines Dibenzylamins mit abgedeckten Kernstellen, ist der Wasserstoff des Dibenzylaminstickstoffes vor jenen der reaktiven o-Stellen der anwesenden Phenole (2,4-, 2,5-, 3,5-Xylenol und Phenol) ablösbar, wodurch es zur intermolekularen Krackung des Dibenzylamins selbst kommt⁷.

⁶ Vgl. K. Hultsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 18 (1949).

Dieser Koppelungseffekt von phenolischem Hydroxyl und o-Kernstelle, welcher bei Einwirkung von o-reaktiven Phenolen auf das Dibenzylamin I zur Tribenzylaminbildung führt, wird auch für die bei höheren Temperaturen beobachtete Spaltung der C—N-Bindungen von Di- bzw. Tribenzylaminen durch Phenole^{1, 3, 4, 6} verantwortlich sein. Auch die reaktionsbeschleunigende Wirkung von Phenolen auf die Di- und Tribenzylaminbildung aus Oxybenzylaminen ist analog zu deuten⁸.

Die Reaktion von p-reaktiven Phenolen mit Methylenaminverbindungen ist analog der Umsetzung von o-reaktiven Phenolen mit Methylenaminen ebenfalls durch einen Koppelungseffekt von phenolischem Hydroxyl und p-Stelle bedingt. Dieser ist jedoch im Vergleich zu dem der o-reaktiven Phenole wohl infolge sterischer Einflüsse bedeutend abgeschwächt. Hieraus erklärt sich die Reaktionsträgheit des Dibenzylamins I beim Verschmelzen mit 2,6-Xylenol.

In guter Übereinstimmung mit der hier gegebenen Deutung des unterschiedlichen Verhaltens von o- und p-reaktiven Phenolen bezüglich der Tribenzylaminbildung steht die ausgesprochene Bevorzugung der o-Stellen in o,p-reaktiven Phenolen bei Umsetzung mit Aminomethylenen. Die ausführliche Besprechung dieser Erscheinungen sowie ihre Bedeutung für die Härtung von o,p-reaktiven Phenolen mit Hexa ist Gegenstand einer der folgenden Abhandlungen⁹.

Das auffallende Verhalten des 2,4-Dichlorphenols ist durch die Einflüsse der beiden Halogene bedingt, welche den Kopplungseffekt von phenolischem Hydroxyl und o-Stelle abdecken. Dieser ist daher analog dem Hydroxyl-p-Stelleneffekt im 2,6-Xylenol zu schwach, um die intermolekulare Krackung des Dibenzylamins zu ermöglichen. Die Reaktion greift an den hier verhältnismäßig schwächsten Bindungen, den Kern-Methylenbindungen, unter Verdrängung des gelockerten Methylen in der von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*¹⁰ diskutierten Weise an.

Nach *K. Hultsch*¹¹ wird das Dibenzylamin I durch Erhitzen in wäßriger Formaldehydlösung bei Anwesenheit von 2,4-Xylenol nicht angegriffen. Hier findet bei genügender Formaldehydkonzentration eine Abdeckung der freien Kernstellen des Xylenols durch den positivierten Kohlenstoff der polaren Form des Formaldehyds und somit eine Störung

⁷ Es ist jedoch nicht möglich, aus der hier glatt verlaufenden Tribenzylaminbildung aus das Ausmaß derselben bei Härtung polyreaktiver Phenole mit Hexa zu schließen.

⁸ Oxybenzylamine werden, wie *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und *E. Sacher* fanden, bei Abwesenheit von Phenolen erst durch längeres Erhitzen in Xylol in Di- und Tribenzylamine übergeführt. *Mh. Chem.* (im Druck).

⁹ *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, *Mh. Chem.* **81**, 952 (1950).

¹⁰ Vgl. z. B. *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen, VI. Mittlg., *Mh. Chem.* (im Druck).

¹¹ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **82**, 24 (1949).

des Koppelungseffektes statt, wodurch es nicht zur Aufhebung des H-Brückensystems der Dimethylenaminverbindung I und Bildung des reaktiven Adduktes kommt. Die Stabilität des Dibenzylamins I beim Versuch von *Hultzsch*¹¹ ist daher verständlich.

Das alleinige Auftreten von Tribenzylamin bei Umsetzung von 2,6-Xylenol mit Hexa⁴ ist durch das Fehlen von H-Brücken im intermediär auftretenden Dibenzylamin bedingt. Dieses wird sofort intermolekular zum Tribenzylamin weiterreagieren.

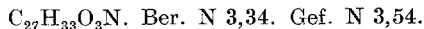
Der von *Hultzsch*¹² angenommene Zerfall des Hexa in zwei- bzw. dreiwertige Ionen unter Einfluß von anwesendem Phenol ist nicht wahrscheinlich. Es kann hierdurch nicht das alleinige Auftreten von Dibenzylamin bei Reaktion von 2,4-Xylenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1, von 2,5-Xylenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 1⁹, sowie die Ausbildung von Oxybenzyl-dibenzylamin¹³ bei Umsetzung von p-tert. Butylphenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bis 5 : 1 erklärt werden. Vielmehr wird der primäre Angriff des Phenols am Hexa für die weitere Aufspaltung desselben richtunggebend sein und ausschließlich zur Dibenzylaminbildung führen. Erst die katalytische Wirkung von o-reaktiven Phenolen auf die primär auftretenden o,o'-Dioxydibenzylamine bzw. das Fehlen von H-Brücken in den intermediär auftretenden p,p'-Dioxydibenzylaminen sind für die Ausbildung von Tribenzylaminen maßgebend.

Das Ausmaß der Tribenzylaminbildung bei Härtung von mehrfach reaktiven Phenolen mit Hexa ist Gegenstand laufender Untersuchungen, über welche nach Abschluß derselben berichtet wird. Die Bedeutung der an der Reaktion von Dibenzylamin I mit 2,4-Dichlorphenol beobachteten Kernverdrängung für die technische Hexahärtung wird von der Natur des angewandten Phenols abhängen und soll noch näher untersucht werden.

Experimenteller Teil.

1. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber 2,4-Xylenol.

a) 1 g Dibenzylamin I wurde mit 2 g 2,4-Xylenol bei einer Badtemp. von 140° erhitzt. Nach 10 Min. trat kräftige NH₃-Entwicklung auf, welche ungefähr noch 20 Min. andauerte. Es wurde weitere 20 Min. auf 130° Badtemp. erhitzt, abgekühlt und das ölige Reaktionsgemisch in Petroläther aufgenommen. Durch Einleiten von gasförmigem HCl wurde das Chlorhydrat der Tribenzylaminverbindung II in farblosen Kristallen erhalten. Zur Darstellung der freien Base wurde das Chlorhydrat in Methanol gelöst und mit wäßr. NH₃ versetzt. Die Base II kristallisierte aus verd. Alkohol in feinen farblosen Nadeln mit einem Schmp. von 182°.



¹² Ber. dtsh. chem. Ges. **82**, 21 (1949).

¹³ G. Zigeuner und Th. Völker, unveröffentlicht.

b) 1 g Dibenzylamin I wurde mit 1,2 g 2,4-Dimethylphenol in 1 ccm Xylol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, das überschüssige Xylenol sowie das Lösungsmittel mittels Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 182°. Mischschmp. mit dem nach a erhaltenen Produkt 182°.

2. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber 2,5-Xylenol.

Die Ansätze wurden auf analoge Art durchgeführt. In beiden Fällen wurde das Tribenzylamin II in farblosen Nadeln mit einem Schmp. von 182° erhalten.

3. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber 3,5-Xylenol und Phenol.

Das Dibenzylamin I wurde mit dem jeweiligen Phenol 1 bzw. 2 Stdn. auf 105 bzw. 110° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden wasserdampfdestilliert und durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol-Tierkohle von verharzten Produkten gereinigt. Farblose Nadeln, Schmp. 182°.

4. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber 2,4-Dichlorphenol.

a) 1 g Dibenzylamin I und 1,5 g 2,4-Dichlorphenol wurden 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Toluol bzw. verd. Alkohol wurden feine Nadeln vom Schmp. 206° erhalten.

$C_{16}H_{17}O_2NCl_2$. Ber. N 4,29. Gef. N 4,11.

b) Darstellung des Dibenzylamins III. 0,5 g Oxybenzylamin V wurden mit 0,95 g Oxybenzylbromid IV in 30 ccm Xylol erhitzt wobei sich bald das Hydrobromid des asymmetrischen Dibenzylamins III ausschied. Farblose Kristalle aus Toluol, Schmp. 240 bis 242°.

$C_{16}H_{18}O_2NCl_2Br$. Ber. C 47,20, H 4,77. Gef. C 47,20, H 4,56.

Zur Identifizierung mit 4a wurde das Hydrobromid in Alkohol gelöst und durch Zufügen von NH_3 die Base III in Freiheit gesetzt. Farblose Nadeln vom Schmp. 206°. Der Mischschmp. mit 4a ergab keine Depression.

5. Verhalten des Dibenzylamins I gegenüber Phenylazetat und Mesitol.

Das Dibenzylamin I wurde nach 2stünd. Erhitzen mit Phenylazetat bzw. Mesitol auf 140° unverändert zurückgewonnen.