

Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenolformaldehydharzen.

XXI. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin V.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und W. Leupold-Löwenthal.
Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

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

(Eingelangt am 26. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

Zur Prüfung der Frage, ob die bei der Umsetzung monoreaktiver Phenole mit Hexa festgestellten Reaktionen¹⁻⁵ auch bei polyreaktiven Phenolen eintreten, führten wir Versuche dieser Art auch mit 3,4-Dimethylphenol, p-tert.-Butylphenol und Phenol durch.

3,4-Dimethylphenol (Ia) gibt beim Erhitzen mit Hexa auf 130 bis 140° unter Entwicklung von Ammoniak ein schwach gelbgefärbtes Harz, das durch Umlösen aus Wundbenzin als mikrokristallines Pulver erhalten werden kann. Es enthält 7,5% N, die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung mit Benzol als Lösungsmittel ergab 712 (Mittelwert aus 5 Bestimmungen). Diese Werte stimmen auf ein kettenförmig gebautes Polyoxybenzylamin (IIa), in welchem durchschnittlich 4 bis 5 Dimethylphenolkerne durch Dimethylenaminobrücken verbunden sind.

Diese Annahme findet eine Stütze im Verhalten des Produktes beim Erhitzen mit entsprechenden Mengen 3,4-Dimethylphenol (Ia). Dioxydibenzylamine werden bei höheren Temperaturen durch Phenole in Dioxydiphenylmethane verwandelt, der Stickstoff als Ammoniak abgespalten²⁻⁵. Da zur vollständigen Entfernung des Stickstoffes pro Di-

¹ A. Zinke und F. Hanus, Mh. Chem. 78, 311 (1947).

² A. Zinke und St. Pucher, Mh. Chem. 79, 26 (1948).

³ A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiß, Mh. Chem. 80, 160 (1949).

⁴ A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiß, Mh. Chem. 80, 148 (1949).

⁵ A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und W. Schaden, XX. Mitt., Mh. Chem. 81, 999 (1950).

methylenaminobrücke 2 Mol Phenol nötig sind, müßte Erhitzen einer Polyoxybenzylaminoverbindung IIa mit 8 Mol Xylenol Ia zu einem N-freien Produkt führen. Bei 190 bis 200° durchgeführte Versuche dieser Art ergaben tatsächlich Reaktionsprodukte, die nur 0,3 bis 0,43% N enthielten, demnach praktisch dieser Forderung entsprachen. Daß auch die Dimethylenaminobrücken in Methylene verwandelt wurden, ergibt die Tatsache, daß die Verbindungen IIIa und IVa⁶ aus dem Produkt analysenrein isoliert werden konnten. Das Bis-2,6-(3,4-dimethyl-6-oxybenzyl)-3,4-dimethylphenol (IVa) kann nur aus den mittleren Phenolkernen entstanden sein, seine Bildung spricht für den angenommenen kettenförmigen Bau (IIa) des Xylenol-Hexahärtungsproduktes. Das 2,2'-Dioxy-4,5,4',5'-tetramethyl-diphenylmethan (IIIa) muß sich durch Spaltung der endständigen Dimethylenaminobrücken gebildet haben.

Auch beim Erhitzen des bis 130 bis 140° gewonnenen Härtungsproduktes für sich auf Temperaturen bis 230 bis 240° entweicht Ammoniak und Methylamin, der N-Gehalt vermindert sich, besonders ab 190°. Eine vollkommene Entfernung des Stickstoffes ist aber auf diesem Wege nicht zu erreichen. Auch Erhitzen dieser auf höhere Temperaturen gebrachten Harze mit dem Ausgangsphenol Ia führt nicht zu N-freien Produkten. Bei einem 7 Stdn. lang auf 180 bis 190° erhitzten Harz, das einen N-Gehalt von 6,43% aufwies, ließ sich durch 3stündiges Erhitzen mit Xylenol Ia der Stickstoff nicht quantitativ entfernen. Das Reaktionsprodukt enthielt noch immer 0,7% N. Offenbar muß die Bindungsart des Stickstoffes zu einem nicht sehr erheblichen Teil eine Änderung erfahren haben und Dimethylenaminobrücken zu Azomethinbindungen dehydriert worden sein. Tatsächlich ließ sich durch hydrolytische Spaltung mit Salzsäure ein Phenolaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isolieren, das sich mit dem schon von *L. Gattermann*⁷ dargestellten 2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyds (VIa) identisch erwies. Wir stellten diese Verbindung (VIa) durch Kochen des 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohols mit m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium dar.

Da weder der isomere 2-Oxy-5,6-dimethylbenzaldehyd, noch der entsprechende Dialdehyd im Hydrolysenprodukt auffindbar waren, scheint die Azomethinbildung nur an den Kettenenden (V) stattgefunden zu haben. Daß an den Kettenenden das Xylenol Ia mit der Kernstelle 6 gebunden ist, läßt sich leicht erklären. Nach Versuchen von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*⁶ ist die Kernstelle 6 der anderen o-Stellung 2 in ihrer Reaktionsfähigkeit überlegen. Aus dem bis 130 bis 140° aus Xylenol Ia mit Hexa gewonnenen Harz läßt sich durch hydrolytische Spaltung kein Aldehyd isolieren, ein Beweis, daß die Azomethinbildung erst bei höheren

⁶ *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **80**, 295 (1949). — *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, *ibid.* **81**, 326 (1950).

⁷ *Liebigs Ann. Chem.* **357**, 328 (1907).

Temperaturen eintritt. Bei der Umsetzung von 2,4-Dichlorphenol mit Hexa erfolgt sie schon bei 120 bis 130°⁵.

Zu gleichen Resultaten führten auch die Versuche mit p-tert.-Butylphenol (Ib), das als Ausgangsstoff für Lackharze Bedeutung hat. Auch bei diesem Phenol entsteht durch Erhitzen mit Hexa (2:1) unter Ammoniakentwicklung und leichter Gelbfärbung ein Harz mit dem Mol.-Gewicht 859 (Mittelwert) und einem N-Gehalt von 6,6%. Diese Daten entsprechen einer Verbindung mit etwa fünf durch Dimethylenaminobrücken verknüpften p-tert.-Butylphenolkernen (IIb). Der lineare Bau ließ sich hier nicht nur durch Spaltung mit dem Ausgangsphenol Ib, bei der 2,2'-Dioxy-5,5'-p-tert.-butyldiphenolmethan (IIIb) und die Dreikernverbindung IVb gefaßt werden konnten, sondern auch durch Viskositätsmessungen erweisen. Letztere ergaben für die bis 170° gewonnenen Härtungsprodukte für K_m einen annähernd konstanten Wert von $10,5 \times 10^{-4}$. Ähnliche Resultate erhielten *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*⁸ bei Härtungsprodukten des p-Cyclohexylphenoldialkohols und *E. Ziegler* und Mitarbeiter⁹ bei Versuchen mit Härtungsprodukten des p-tert.-Butylphenoldialkohols und des o-Kresoldialkohols.

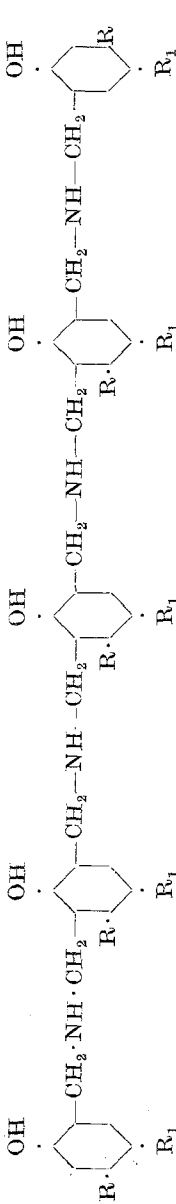
Mit steigenden Härtungstemperaturen bleibt bis etwa 170° der N-Gehalt annähernd gleich, das Mol.-Gewicht steigt, offenbar bedingt durch Ausbildung der Poly-(oxybenzylamin)-Kette. Ab 190° sinkt der N-Gehalt und auch der Wert für das Mol.-Gewicht. Ab dieser Temperatur werden jedenfalls die Dimethylenaminobrücken zum Teil durch noch vorhandenes Phenol Ib unter Ausbildung von Methylenbrücken gespalten, was Verminderung des N-Gehaltes und ein Absinken des Mol.-Gewichtes zur Folge haben muß. Dementsprechend konnten auch aus den bis 170° aus p-tert.-Butylphenol (Ib) und Hexa (2:1) dargestellten Härtungsprodukten durch Wasserdampfdestillation noch erhebliche Mengen von nicht in Reaktion getretenem Ausgangsphenol zurückgewonnen werden. Die ab 190° gewonnenen Rohharze enthielten hingegen kein unverbrauchtes p-tert.-Butylphenol mehr.

Die Härtung des 3fach reaktiven Phenols mit Hexa (3:2) führt zu schwer löslichen Produkten, bei welchen Mol.-Gewichtsbestimmungen und Viskositätsmessungen nicht durchführbar waren. In dem bei 130° gewonnenen Harz sind die Phenolkerne wohl durch Dimethylenaminobrücken in o- und p-Stellen verknüpft (VIII). Erhitzen mit überschüssigem Phenol ergibt unter quantitativer Abspaltung des Stickstoffes als Ammoniak ein N-freies Produkt, aus dem 4,4'-Dioxy- (IX) und 2,4'-Dioxydiphenylmethan (X) isoliert werden konnten.

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 75 (1943).

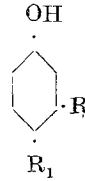
⁹ Mh. Chem. **78**, 325 (1947); **79**, 92 (1948).

Formelübersicht.



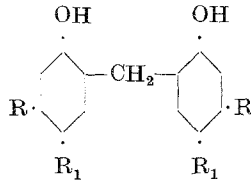
II a, R = R₁ = CH₃

II b, R = H; R₁ = C(CH₃)₂



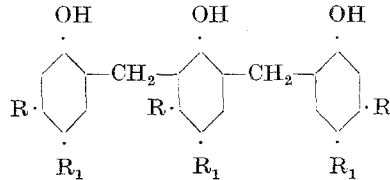
I a, R = R₁ = CH₃

I b, R = H; R₁ = C(CH₃)₃



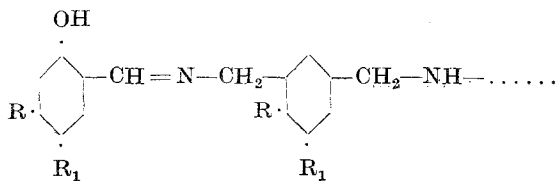
III a, R = R₁ = CH₃

III b, R = H; R₁ = C(CH₃)₃

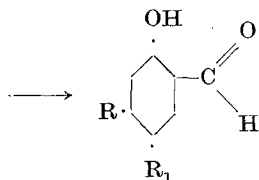
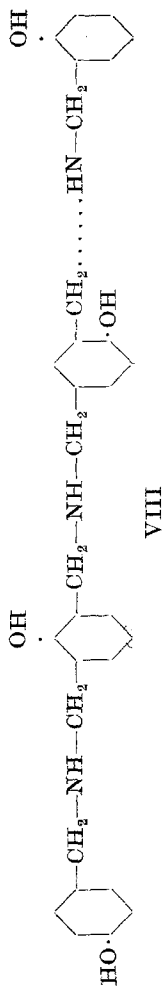


IV a, R = R₁ = CH₂

IV b, R = H; R₁ = C(CH₃)₃



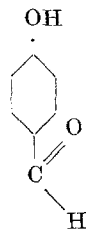
V



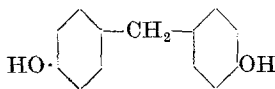
VI a, R = R = $\cdot\text{CH}_3$

VI b, R = H; R₁ = $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$

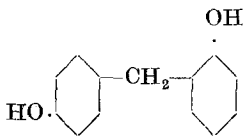
VI c, R = R₁ = H



VII



IX



X

Daß o- und p-Stellen des Phenols an der Verknüpfung teilhaben, geht auch aus den bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure erhaltenen Verbindungen hervor.

Azomethine ließen sich bei Harzen des p-tert.-Butylphenols (Ib) erst bei Härtungstemperaturen ab 190°, bei Produkten aus Phenol ab 170° durch Hydrolyse mit verd. Salzsäure erfassen. Als Spaltprodukte isolierten wir aus ersteren den 2-Oxy-5-tert.-butylbenzaldehyd (VIb), aus letzteren o- und p-Oxybenzaldehyd (VIc, VII) als Dinitrophenylhydrazone. In keinem Falle gelang die Isolierung eines Dialdehyds, was wir darauf zurückführen, daß sich Azomethinbindungen nur an den Kettenenden durch Dehydrierung ausbilden.

Diese bei den Hexahärtungsversuchen mit di- und tri-funktionellen Phenolen erzielten Resultate entsprechen den Ergebnissen der Modellversuche mit monoreaktiven Phenolen. Die bedeutendsten Hexahärtungsreaktionen, vor allem des praktisch in Frage kommenden Temperaturbereiches bis etwa 190°, bestehen in der Ausbildung von Methylenaminobrücken — wohl überwiegend Dimethylenaminobrücken — und ihrer Umwandlung in Methylenverknüpfungen. Die Frage der Bildung von Trioxytribenzylaminen wird *G. Zigeuner* in einer besonderen Mitteilung behandeln.

Die von *K. Hultsch*¹⁰ als für den Härtungsvorgang besonders wichtig angesehenen Oxydoreduktionsvorgänge sind unseres Erachtens wohl nur als Nebenreaktionen aufzufassen, die vielleicht bei höheren Temperaturen in etwas größerem Ausmaße eintreten. *Hultsch* sieht in den Chinonmethiden wichtige Zwischenstufen der Harzbildung, die durch ihre Reaktionsfähigkeit Additions-, Polymerisations- und Oxydoreduktionsvorgänge auslösen sollen. Ob sie tatsächlich, wie *Hultsch* annimmt, in so hervorragendem Maße die treibende Kraft der Phenol-Harz-Bildung sind, halten wir noch keineswegs für gesichert. Jedenfalls fehlt bisher der Beweis ihrer Bildung beim Härtungsprozeß von Phenolpolyalkoholen und bei der indirekten Härtung von Phenolen mit Hexa.

Experimenteller Teil.

Umsetzung des 3,4-Dimethylphenols (Ia) mit Hexa.

Ein gut verriebenes Gemenge von 5 g 3,4-Dimethylphenol mit 11,43 g Hexamethylentetramin wurde im Ölbad 3 Stdn. auf 130 bis 140° (Badtemp.) erhitzt. Das gelbliche Reaktionsprodukt zieht man zur Entfernung des überschüssigen Hexa mehrmals mit Wasser aus.

Die N-Bestimmung des Rohproduktes ergab 7,68% N. Es ist in Toluol, Benzol, Aceton, Essigester, Trichloräthylen leicht, hingegen in Alkohol und Wundbenzin weniger löslich. Durch Umlösen aus Wundbenzin erhält man ein schwach gelbes mikrokristallines Pulver. Die so gereinigte Substanz ergab 7,47% N.

Die auf kryoskopischem Wege durchgeführten Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol lieferten folgende Werte: 694,6, 726, 700, 726; Mittelwert 712.

Beim Erhitzen des Produktes im CO₂-Strom auf höhere Temp. färben sich die Harze unter Abspaltung von Ammoniak und Methylamin dunkler; der Stickstoffgehalt nimmt, wie aus nachstehender Aufstellung zu ersehen ist, stark ab. Einige Reihenversuche, bei denen je 0,1 g des Kondensationsproduktes 7 Stdn. im Kohlendioxidstrom erhitzt wurde, ergaben folgende Resultate:

Temperatur	N-Gehalt in %
160°	6,38
180—190°	6,43
210°	3,74
230—240°	2,64

¹⁰ *K. Hultsch*, Chemie der Phenolharze. Springer-Verlag. 1950.

Umsetzung des bei 130 bis 140° gewonnenen Kondensationsproduktes von 3,4-Dimethylphenol mit Hexa mit überschüssigem 3,4-Dimethylphenol.

Das bei oben beschriebenem Versuch gewonnene Kondensationsprodukt (IIa) wurde mit der 8-molaren Menge 3,4-Dimethylphenol 3 Stdn. auf 190 bis 200° erhitzt und das Rohprodukt zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit Wasserdampf behandelt. Der bräunlichrote, harzartige Rückstand wurde getrocknet und pulverisiert.

6,76 g dieser Substanz wurden in 220 ccm Alkohol gelöst und die Lösung bei Zimmertemp. mit 110 ccm Wasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag bestand offenbar aus einem Gemisch höhermolekularer Produkte und ließ sich nicht zur Kristallisation bringen.

Aus der Alkoholmutterlauge erhält man durch weiteren Zusatz von 110 ccm Wasser eine bräunliche Substanz, die leicht in Trichloräthylen löslich ist. Diese Lösung scheidet beim langsamen Eindunsten Kristalle aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren als rein weiße Nadeln erhalten werden, mit einem Schmp. 212°. Diese Verbindung ist identisch mit der Dreikernverbindung IVa, ihr Mischschmp. mit einem von E. Ziegler und G. Zigeuner⁶ gewonnenen Präparat zeigte keine Depression.

$C_{26}H_{30}O_3$ (390,23). Ber. C 79,96, H 7,75. Gef. C 80,00, H 7,78.

Das alkohol. Filtrat, aus dem die Dreikernverbindung isoliert wurde, gibt bei weiterer starker Verdünnung mit Wasser eine Fällung, die durch Umkristallisieren aus Hexan in weißen Nadeln mit dem Schmp. 167° erhalten wird. Der Mischschmp. mit der von Ziegler und Zigeuner⁶ dargestellten Verbindung IIIa zeigt keine Depression.

$C_{17}H_{20}O_2$ (256,16). Ber. C 79,64, H 7,87. Gef. C 79,59, H 8,07.

Das bei der Umsetzung mit Dimethylphenol erhaltene Rohprodukt ergab bei den Analysen 0,36 bzw. 0,4% N.

Ein auf 180 bis 190° erhitztes Hexakondensationsprodukt des 3,4-Dimethylphenols mit 6,43% N lieferte beim Erhitzen mit überschüssigem Phenol auf 190 bis 200° eine Substanz, die 0,7% Stickstoff enthält.

2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyd (VIa) durch Hydrolyse des bei 180 bis 190° gewonnenen Umsetzungsproduktes von 3,4-Dimethylphenol mit Hexa.

1 g der Härtungssubstanz wurde mit 10 ccm Alkohol, 1,5 ccm konz. HCl und 2,5 ccm Wasser 1½ Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde mit Wasserdampf behandelt und im Destillat der Aldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Zur Reinigung wurde mehrfach aus Alkohol umkristallisiert.

Zinnoberrote Nadeln, Schmp. 264 bis 265°. Der Mischschmp. mit einem durch Oxydation des 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohols dargestellten Aldehyd zeigte keine Depression.

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ (330,14). Ber. N 16,97, Gef. N 17,07.

Die Vergleichssubstanz stellten wir auf folgendem Wege dar: 3 g as.-Xylenolalkohol¹¹ wurden mit 60 ccm 10%iger NaOH und 6 g m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten

¹¹ K. Auwers und O. Anselmino, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 137 (1907), Fußnote 1.

wurde neutralisiert und der entstandene Aldehyd mit Wasserdampf destilliert. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir ihn in farblosen Plättchen mit dem Schmp. 71° .

Das aus dem synthetisch dargestellten 2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyd gewonnene 2,4-Dinitrophenylhydrazon erwies sich durch Schmp. und Mischschmp. als identisch mit dem oben beschriebenen.

Kondensation von p-tert.-Butylphenol mit Hexa.

Ein gut verriebenes Gemenge von 2 g p-tert.-Butylphenol und 1 g Hexa wurde im offenen Kölbchen im Ölbad auf 130° erhitzt.

Das Reaktionsgemisch schmilzt bei 81° , bei etwa 85° tritt Abspaltung von Ammoniak und Methylamin ein, bei 110° erstarrt die Schmelze. Nach Beendigung der Kondensation verreibt man das leicht gelb gefärbte Rohprodukt zur Entfernung von überschüssigem Hexa mehrfach mit kaltem Wasser und destilliert, um das nicht in Reaktion getretene p-tert.-Butylphenol wegzubringen, mit Wasserdampf.

Das in einer Ausbeute von etwa 2 g erhaltene Kondensationsprodukt weist einen N-Gehalt von 6,61% auf. Kristallisationsversuche schlugen fehl.

Auf die beschriebene Art wurden Härtungsversuche auch bei Temp. von 150° , 170° , 190° und 230° durchgeführt. Mit Ausnahme des bei letztgenannter Temp. gewonnenen Produktes sind alle erhaltenen Harze in Benzol leicht löslich, so daß kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen und Viskositätsmessungen¹² unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel durchgeführt werden konnten. Über ihre Ergebnisse orientiert nachstehend angeführte Tabelle I.

Tabelle I.

Härtungs- temperatur °	N-Gehalt in %	Mol.-Gew.	Wert für Km
130	6,61	859	$11,7 \cdot 10^{-4}$
150	6,33	965	$10,1 \cdot 10^{-4}$
170	5,50	1055	$10,2 \cdot 10^{-4}$
190	3,50	981	$14,0 \cdot 10^{-4}$
230	2,55	—	—

Einwirkung von p-tert.-Butylphenol auf das bei 130° gewonnene Härtungsprodukt.

8 g des gereinigten Härtungsproduktes (IIb) wurden mit 10,5 g p-tert.-Butylphenol (Ib) 4 Stdn. im Ölbad auf 190 bis 200° (Badtemp.) erhitzt. Das unter starker Ammoniakentwicklung gebildete Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von unverändertem Phenol einer Wasserdampfdestillation unterworfen und der getrocknete Rückstand im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 140 bis 150° sublimiert. Durch mehrfaches Umkristallisieren des Sublimats aus Äther-Wundbenzin wurden farblose prismatische Kriställchen erhalten, die bei 156° schmolzen. Der Mischschmp. mit einem nach A. Zinke und

¹² Ausführliche Angaben und eine Diskussion der Ergebnisse wird E. Schauenstein in einer besonderen Mitteilung bringen.

Mitarbeitern¹³ auf anderem Wege gewonnenen 2,2'-Dioxy-5,5'-di-tert.-butyl-diphenylmethan (IIIb) zeigte keine Depression.

$C_{21}H_{28}O_2$ (312,3). Ber. C 80,71, H 9,04. Gef. C 80,92, H 9,12.

Der Sublimationsrückstand wurde mit Petroläther kalt extrahiert und der nach dem Eindunsten der Lösung verbleibende Rückstand mehrfach aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Kriställchen, Schmp. 213,5°. Der Mischschmp. mit einem nach A. Zinke und Mitarbeitern¹³ auf anderem Wege dargestellten 2,6-Bis-(2-oxy-5-tert.-butylbenzyl)-4-tert.-butylphenol (IVb) gab keine Depression.

$C_{32}H_{52}O_3$ (474,6). Ber. C 80,96, H 8,92. Gef. C 81,33, H 9,15.

Auch aus dem bei 150° gewonnenen Kondensationsprodukt ließ sich durch Verschmelzen mit p-tert.-Butylphenol auf die oben beschriebene Art eine N-freie Substanz erhalten, die bei der Sublimation ebenfalls die Zweikernverbindung IIIb lieferte.

2-Oxy-5-tert.-Butylbenzaldehyd (VIb) durch hydrolytische Spaltung des bei 190° dargestellten Härtingsproduktes.

1 g des bei 190° gewonnenen Härtingsproduktes wurde in 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 2 ccm Wasser und 1 ccm konz. HCl 1½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde filtriert und die Flüssigkeit einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das mit Kochsalz gesättigte Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther durch Verdunsten entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt und erwärmt. Das in roten Nadeln abgeschiedene Hydrazon wurde mehrfach aus Aceton-Alkohol umkristallisiert. Es schmilzt bei 253°, der Mischschmp. mit einem Hydrazon des nach J. C. Duff¹⁴ dargestellten 2-Oxy-5-tert.-butylbenzaldehyd (VIb) zeigte keine Depression.

$C_{17}H_{17}O_5N_4$ (357,3). Ber. C 56,98, H 5,02. Gef. C 56,99, H 4,81.

Zur synthetischen Darstellung des Aldehyds VIb wurden 15 g p-tert.-Butylphenol und 15 g Hexa in 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Dann versetzt man die rote Flüssigkeit mit 25 ccm konz. HCl und 30 ccm Wasser, erhitzt nochmals 15 Min. zum Sieden und treibt den gebildeten Aldehyd mit Wasserdampf über. Aus dem Destillat wird auf dem oben beschriebenen Wege das 2,4-Dinitrophenylhydrazon gewonnen. Rote Nadeln, Schmp. 253°.

Kondensation von Phenol mit Hexa.

Die Kondensation von Phenol mit Hexa und die Aufarbeitung der Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie dies bei den oben beschriebenen Beispielen mit den Phenolen Ia und Ib geschah. Zur Reaktion wurde jeweils ein Gemenge von 3 g Phenol mit 3,3 g Hexa 2 Stdn. erhitzt. Der Stickstoffgehalt der Härtingsprodukte ist aus nachstehend angeführter Tabelle ersichtlich.

¹³ Noch nicht veröffentlichte Versuche.

¹⁴ J. C. Duff und E. Bills, J. chem. Soc. London 1934, 1305; Chem. Zbl. 1942 II, 1000.

Härtungstemp.	130°	150°	170°	190°	210°
N-Gehalt in %	8,64	8,15	7,94	7,85	4,48

Das bei 130° gewonnene Härtungsprodukt wurde mit Phenol 2 Stdn. auf 190 bis 210° erhitzt (5 g Härtungsprodukt mit 5,9 g Phenol), und das durch Behandeln mit Wasserdampf vom überschüssigen Phenol befreite Reaktionsprodukt mit heißem Wasser extrahiert. Aus der auf ungefähr ein Drittel ihres Volumens eingeeengten wäßr. Lösung schieden sich farblose Plättchen ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus verd. Alkohol mit Tierkohle einen Schmp. von 162,5° aufwiesen. Sie sind, was auch der Mischschmp. mit einem synthetisch dargestellten 4,4'-Dioxydiphenylmethan (IX) zeigt, mit dieser Verbindung identisch.

$C_{13}H_{12}O_2$ (200.2). Ber. C 78,00, H 6,00. Gef. C 78,48, H 5,94.

Aus dem weitgehend eingeeengten ersten wäßr. Filtrat schieden sich bei mehrstünd. Stehen weiße Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser mit Tierkohle einen konstanten Schmp. von 118° aufwiesen. Der Mischschmp. mit einem synthetisch dargestellten 2,4'-Dioxydiphenylmethan (X) zeigte keine Depression.

$C_{13}H_{12}O_2$. Ber. C 78,00, H 6,00. Gef. C 78,08, H 6,15.

Die bei 170°, 190° und 230° gewonnenen Härtungsprodukte wurden der Hydrolyse mit verd. alkohol. HCl unterworfen. Aus dem Wasserdampfdestillat des Hydrolysenproduktes konnte durch Zugabe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon in purpurroten Nadeln gefällt werden, das sich mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Salicylaldehyds (VIc) identisch erwies.

Zur Reinigung wurde das Hydrazon aus mit geringen Mengen Alkohol versetztem Aceton umkristallisiert. Purpurrote Nadeln, Schmp. 250,5°.

$C_{13}H_{10}O_5N_4$ (302.2). Ber. N 18,54. Gef. N 18,77.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedunstet. Die zurückbleibenden Kristalle wurden in Alkohol aufgenommen und die Lösung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Das in braunroten Nadeln abgeschiedene Hydrazon, das sich durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol reinigen läßt, schmilzt bei 270,5°. Es erwies sich durch Mischschmp. identisch mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des p-Oxybenzaldehyds (VII).

$C_{13}H_{10}O_5N_4$. Ber. N 18,54. Gef. N 18,27.