

Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XXIV. Mitteilung: Über die Härtung mit
Hexamethylentetramin VIII.

Von

G. Zigeuner, W. Schaden und O. Gabriel.

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.)

Nach den Ergebnissen verschiedener Forscher¹⁻⁸ entstehen bei Umsetzung bzw. Härtung von Phenolen mit Hexa Di- und Tribenzylamine. G. Zigeuner und W. Schaden⁹ haben weiters festgestellt, daß die Tribenzylaminbildung aus Dioxydibenzylaminen durch anwesendes Phenol katalytisch beschleunigt wird. Die beiden Autoren betonten, daß die an Modellsubstanzen gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Tribenzylaminbildung nicht ohne weiteres auf den Härtingsverlauf von polyreaktiven Phenolen mit Hexa übertragen werden können¹⁰.

Zur Unterscheidung von Di- und Tribenzylaminstickstoff in Phenol-Hexa-Härtungsprodukten wurden zunächst Modellversuche durchgeführt, über welche die vorliegende Arbeit berichtet.

¹ T. Shono, Chem. Zbl. 1929 II, 1534.

² A. Zinke und F. Hanus, Mh. Chem. 78, 312 (1946).

³ A. Zinke und St. Pucher, Mh. Chem. 79, 26 (1947).

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

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

⁶ A. Zinke, G. Zigeuner und Mitarbeiter, XXI. Mitt., Mh. Chem. 81, 1098 (1950).

⁷ K. Hultsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 82, 16 (1949).

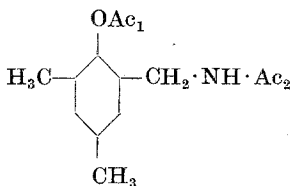
⁸ G. Zigeuner und O. Gabriel, XXIII. Mitt., Mh. Chem. 81, 952 (1950).

⁹ G. Zigeuner und W. Schaden, XXII. Mitt., Mh. Chem. 81, 1017 (1950).

¹⁰ Vgl. auch G. Zigeuner und O. Gabriel, XXIII. Mitt., Mh. Chem. 81, 952 (1950).

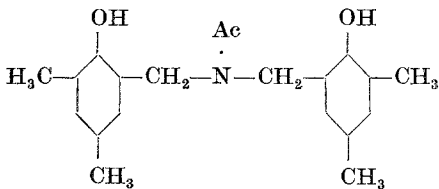
Es hat sich gezeigt, daß sowohl das Verhalten von Di- und Tribenzylaminen gegenüber Essigsäureanhydrid als auch das ihrer Acetate gegenüber alkoholischer Lauge für beide Verbindungstypen charakteristisch ist.

Bei Behandlung des 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamins (I) mit Essigsäureanhydrid entsteht zunächst ein Diacetat II, welches mit alkoholischer Lauge leicht in das Monoacetat III überführt werden kann.

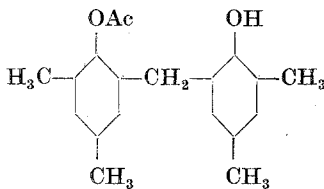


- I $Ac_1 = Ac_2 = H$
 II $Ac_1 = Ac_2 = CO \cdot CH_3$
 III $Ac_1 = H, Ac_2 = CO \cdot CH_3$

Wie *A. Zinke* und *St. Pucher*³ fanden, führt die Acetylierung des Dibenzylamins IV zum Monoacetat V, welches von den beiden Autoren als N-Acetat V angesprochen wurde. Wir haben zur Bestätigung dieser Ansicht das Acetat V mit 2,4-Dimethylphenol gekracked und als Spaltprodukt das Diphenylmethan VI feststellen können. Würde es sich im Acetat V um ein O-Acetat handeln, so müßte unter den Spaltprodukten das 2-Oxy-2'-acetoxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (VII) auf-



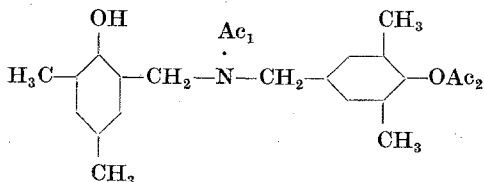
- IV $Ac = H$
 V $Ac = COCH_3$



- VI $Ac = H$
 VII $Ac = CO \cdot CH_3$

treten. Seine Existenz konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Nach *A. Zinke* und *St. Pucher*³ wird das Monoacetat V durch Erhitzen mit alkoholischer Lauge nicht verändert.

Das 2,4'-Dioxydibenzylamin VIII, welches durch Umsetzung von 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamin (I) mit Formaldehyd und 2,6-Dimethylphenol gewonnen wurde, gibt mit Essigsäureanhydrid das Diacetat IX. Dieses wird durch alkoholische Lauge leicht in das Monoacetat X übergeführt.



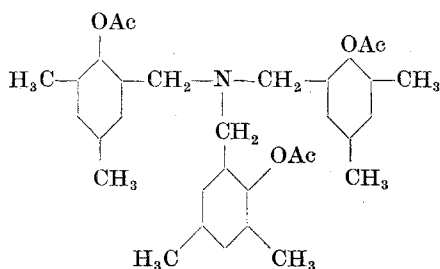
- VIII $Ac_1 = Ac_2 = H$
 IX $Ac_1 = Ac_2 = CO \cdot CH_3$
 X $Ac_1 = CO \cdot CH_3, Ac_2 = H$

Wie oben erwähnt, wird das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamin (I) mit Essigsäureanhydrid in ein Diacetat II verwandelt, während o,o'-Dioxydibenzylamine nur in N-Monoacetate überführt werden. Dieses unterschiedliche Verhalten ist in der Natur der Acetylsauerstoffe der in beiden Fällen primär entstehenden N-Acetate begründet. Der Acetylsauerstoff in N-Acetyl-o,o'-dioxydibenzylaminen ist infolge tertiärer Bindung des Stickstoffes bereits als Carbonylsauerstoff aufzufassen und bindet als solcher die Wasserstoffe der phenolischen Hydroxyle unter H-Brückenbildung. In N-Acetyl-o-oxybenzylaminen (III) liegt die Acylamino-gruppe als Säureamidgruppe vor. Durch die Möglichkeit des Ausweichens in die Laktimform ist die Tendenz des Acetylsauerstoffes zur Abziehung des Wasserstoffes des phenolischen Hydroxyls so abgeschwächt, daß die Acetylierung des letzteren ohne Schwierigkeiten erfolgt.

Analog ist die Acetylierung des o,p'-Dioxydibenzylamins VIII zu erklären. Primär entsteht das N-Acetat X, in welchem durch H-Brückeneffekte die Acetylierung des o-ständigen Hydroxyls verhindert wird, während das p-ständige Hydroxyl infolge Fehlens von H-Brücken acetyliert wird.

Bei Behandlung des Tribenzylamins XI mit Essigsäureanhydrid entsteht glatt das Triacetat XII; dieses wird durch alkoholische Natronlauge wieder in den Ausgangskörper übergeführt.

Zusammenfassend kann über das Verhalten von Mono-, Di- und Tribenzylaminen gegenüber Essigsäureanhydrid gesagt werden:



XI Ac = H

XII Ac = CO·CH₃

o-Oxybenzylamine geben Diacetate, welche durch alkoholische Lauge zu N-Monoacetaten verseift werden; o,o'-Dioxydibenzylamine werden in unverseifbare N-Monoacetylverbindungen umgewandelt. Die bei Acetylierung von o,p'-Dioxydibenzylaminen entstehenden Diacetate werden durch alkoholische Natronlauge in N-Monoacetate übergeführt. Trioxytribenzylamine geben leicht verseifbare Triacetate.

Auf Grund der Stabilität der Acetylaminogruppe in N-Acetyldioxydibenzylaminen gegenüber alkoholischer Lauge wäre eine Möglichkeit zur Bestimmung des Dibenzylaminstickstoffes in Hexahärtungsprodukten gegeben. Der nach Acetylierung und Verseifung im Molekül verbleibende

Acetylrest würde direkt dem vorhandenen Dimethylenaminstickstoff entsprechen.

Nach dem oben Gesagten müßte das in den eben erwähnten Verseifungsprodukten vorhandene Acetyl zu einem Teil dem vorhandenen Benzylaminstickstoff entsprechen. Das Auftreten von Oxybenzylaminen in Hexahärtungsprodukten ist jedoch infolge der großen Reaktionsfähigkeit der ersteren höchst unwahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

1. Krackung des *N*-Acetyldibenzylamins V.

0,2 g *N*-Acetat V wurden mit 0,32 g 2,4-Xylenol 2 Std. bei 170 bis 175° erhitzt und das Reaktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln. Schmp. 148°.

Der Mischschmp. mit 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (VI) lag bei 148°.

2. 2,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (VIII).

2,2 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamin (I) wurden mit 2,5 g 2,6-Dimethylphenol in 12 ccm Formaldehyd (35%ig) 45 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen schied sich das Dibenzylamin VIII kristallin ab und wurde in sein Chlorhydrat übergeführt. Die farblosen Blättchen aus Methanol-Salzsäure schmolzen bei 176°.

$C_{18}H_{24}O_2NCl$. Ber. N 4,35. Gef. N 3,96.

3. Diacetat IX des 2,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamins (VIII).

0,5 g Dibenzylaminchlorhydrat VIII wurden mit 0,3 g wasserfreiem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid 45 Min. am Wasserbad erhitzt. Das in der üblichen Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt kristallisierte aus Ligroin in farblosen Nadeln. Schmp. 129°.

$C_{22}H_{27}O_4N$. Ber. C 71,51, H 7,38. Gef. C 71,90, H 7,34.

4. Verseifung des Diacetats IX.

0,5 g Diacetat IX wurden in 15 ccm methylalkohol. Lauge (3%ig) 30 Min. am Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und das Monoacetat X durch Einleiten von CO_2 in Freiheit gesetzt. Aus Cyclohexan farblose Blättchen. Schmp. 144°.

$C_{20}H_{25}O_3N$. Ber. C 73,35, H 7,71, N 4,28. Gef. C 73,56, H 7,58, N 4,09.

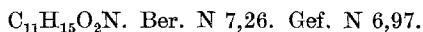
5. Diacetat II des 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylamins (I).

0,5 g Benzylaminchlorhydrat II wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. Das wie üblich aufgearbeitete Reaktionsprodukt kristallisierte aus Ligroin in farblosen Nadeln. Schmp. 108°.

$C_{13}H_{17}O_3N$. Ber. N 5,95. Gef. N 5,65.

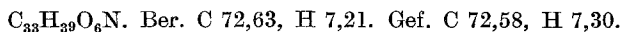
6. Verseifung des Benzylamindiäacetats II.

0,2 g Diacetat II wurden mit 3%iger methylalkohol. Lauge verseift und das Reaktionsprodukt wie oben aufgearbeitet. Aus Methylcyclohexan farblose Nadeln. Schmp. 148,5°.



7. Triacetat XII des 2,2',2''-Trioxy-3,5,3',5',3'',5''-hexamethyltribenzylamins (XI).

1 g Tribenzylamin XI wurde in überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 20 Min. am Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte nach der üblichen Aufarbeitung aus wenig Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 129°.



Bei der Verseifung des Triacetats XII in alkohol. Lauge wurde das 2,2',2''-Trioxy-3,5,3',5',3'',5''-hexamethyltribenzylamin (XI) zurückerhalten.

Sämtliche der angeführten Acetylierungen wurden auch mit Acetylchlorid in Pyridin-Dioxan durchgeführt.