

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen.

XXIII., kurze Mitteilung: Über die Härtung mit
Hexamethylentetramin VII.

Von

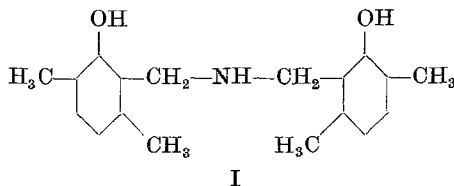
G. Zigeuner und O. Gabriel.

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

(Eingelangt am 29. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

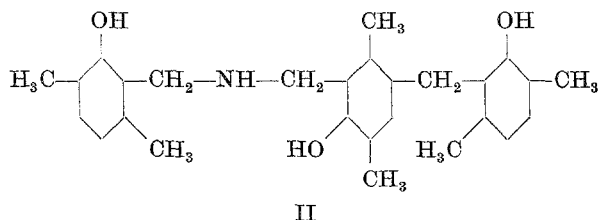
Nach G. Zigeuner und W. Schaden¹ wird das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin beim Erhitzen mit orthoreaktiven Phenolen in das 2,2',2''-Trioxy-3,5,3',5',3'',5''-hexamethyltribenzylamin umgewandelt. Wie die beiden Autoren jedoch betonten, ist es unzulässig, aus der an diesem Beispiel glatt verlaufenden Tribenzylaminbildung auf das Ausmaß derselben bei Härtung von mehrfachreaktiven Phenolen mit Hexa zu schließen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Ansicht.

Bei Umsetzung von 2,5-Dimethylphenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bis 6 : 1 entsteht in Ausbeuten bis zu 90% das 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyldibenzylamin (I). Dieses wird durch Erhitzen mit 2,5-Xylenol nicht in das entsprechende Tribenzylamin übergeführt; vielmehr entsteht in der Hauptmenge ein amorphes Produkt mit einem Molekulargewicht 435 und Stickstoffgehalt von 3,1%. Beim Versetzen einer Lösung dieses Körpers in Dioxan mit neutralem Eisen-3-chlorid tritt Weinrotfärbung auf. Acetylieren und Verseifen mit alkoholischer Natronlauge führt zu einem N-Acetat. Demnach kann es sich in dem erwähnten Produkt nur um den Dreikern II handeln, welcher durch intermolekulare Krackung von Dibenzylaminmolekülen I durch ihre freien Kernstellen entstanden sein muß².



¹ Mh. Chem., im Druck.

² Eine analoge Verbindung entsteht bei Umsetzung von p.-tert.-Butylphenol mit Hexa im Molverhältnis 2 : 1 bis 5 : 1 und Temperaturen um 100°: G. Zigeuner und Th. Völker, unveröffentlicht.



Diese Krackung wird analog der von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*¹ untersuchten Tribenzylaminbildung durch anwesendes o-reaktives Phenol katalysiert. So führt das Erhitzen der Dimethylenaminverbindung I mit 2,4-Xylenol gleichfalls zur Dreikernverbindung II. Hingegen konnte das Dibenzylamin I nach mehrstündigem Erhitzen in Phenylacetat unverändert zurückerhalten werden.

Auch nach 4stündigem Erhitzen der Dimethylenaminverbindung I für sich auf 180° verlor die Reaktionsmasse nur 10% ihres Stickstoffgehaltes. Der Großteil des eingesetzten Dibenzylamins I konnte unverändert zurückgewonnen werden.

Das bei dieser Hitzehärtung in geringer Menge gebildete Azomethin wurde durch Hydrolyse und Fällung des o-Aldehyds als Hydrazon nachgewiesen. Die Bildung der *Schiffschen* Base ist als Dehydrierung eines Moleküls Dibenzylamin I durch ein zweites Molekül der Dimethylenaminverbindung I aufzufassen. Dieses wird hierbei zu Methylphenol und Oxybenzylamin gespalten.

Eine analoge Dehydrierung der Dimethylenaminbrücke erfolgt beim Erhitzen des Dibenzylamins I mit Hexa auf 180° unter Aufspaltung des letzteren³.

Merkwürdigerweise werden die p-Stellen der Dimethylenaminverbindung I durch das Hexa nicht angegriffen. Diese Tatsache spricht gleichfalls für die schon von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*¹ diskutierte bevorzugte Reaktionsfähigkeit der o-Stellen in o,p-direaktiven Phenolen bei Umsetzung derselben mit Aminomethylenverbindungen. Hiermit steht im Einklang, daß bei Reaktion von 2,5- und 3,5-Dimethylphenol mit Hexa als Hauptreaktionsprodukte die entsprechenden o,o'-Dioxydibenzylamine zu isolieren sind.

³ Auf derselben Dehydrierung von intermediär gebildeten Dimethylenaminketten beruht die Phenol-o-aldehydsynthese nach *C. Duff*, Chem. Zbl. 1942 II, 1000.