

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen.

XX. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin V.

Von

A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und W. Schaden.
Mikroanalysen: E. Wiesenberger.

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

(Eingelangt am 25. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

Die bisherigen Untersuchungen¹⁻⁴ der Hexahärtung von Phenolen führten zur Erkenntnis, daß bei diesem Prozeß eine Ausbildung von Di- und Trimethylenaminobrücken erfolgt, die eine Verkettung von Phenolkernen bewirkt. Zu dieser Auffassung gelangten wir einerseits durch die Ergebnisse quantitativer analytischer Untersuchungen der Hexahärtungsprodukte polyreaktiver Phenole¹, andererseits durch Isolierung kristallisierter Härtungsprodukte der monoreaktiven 2,4-Dimethyl- und 2,6-Dimethylphenole (Ia, Ib), die wir als Tetramethyl-dioxydibenzylamin (IIa) bzw. als Hexamethyltrioxytribenzylamin (III) identifizieren konnten^{2, 3}. Bei weiterem Erhitzen, besonders mit einer entsprechenden Menge Phenol, wird der Stickstoff der Methylenaminobrücken in Form von Ammoniak unter Ausbildung von $-\text{CH}_2-$ -Brücken verdrängt. Bei höheren Härtungstemperaturen entstehen wohl infolge einer Nebenreaktion auch Azomethinverbindungen⁴.

Unabhängig von uns gelangte inzwischen auch *K. Hultsch*⁵ zu im wesentlichen gleichen Ergebnissen. Hinsichtlich der Deutung der Reaktionsabläufe der Hexa- und der Resolhärtung stimmen wir aber mit den Auffassungen dieses Forschers nicht völlig überein. Wir sind der Meinung, daß das bisherige Versuchsmaterial keineswegs schon eine so weitgehende grundlegende Darstellung der Härtungsprozesse zuläßt, wie sie *Hultsch* in seiner an sich interessanten Monographie „Chemie

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 K. Hultsch, Chem. Ber. 82, 16 (1949).

der Phenolharze⁶ bringt. Einige Reaktionen und Zwischenstufen, die bei Modellversuchen aufgefunden wurden, spielen unseres Erachtens nicht jene bedeutsame Rolle, die ihnen *Hultzsch* zuschreibt. In einer späteren zusammenfassenden Mitteilung werden wir auf diese Probleme näher eingehen.

Um den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen über die Hexahärtung eine breitere Basis zu geben, führten wir noch Versuche mit einigen mono- und polyreaktiven Phenolen aus, über deren Resultate wir in dieser und in folgenden Mitteilungen berichten.

Als weiteres Modell eines monoreaktiven Phenols wählten wir das 2,4-Dichlorphenol (Ic), dessen Dialkohol bei der thermischen Härtung besonders große Mengen 3,5-Dichlor-2-oxy-benzaldehyd gibt⁷. Beim Erhitzen mit Hexa reagiert es analog dem 2,4-Dimethylphenol (Ia) unter Bildung des 3,5,3',5'-Tetrachlordibenzylamins (IIb), von dem wir auch eine Tribenzoylverbindung (IVa) und ein Nitrosoderivat (IVb) darstellten.

Die für die Primärreaktion charakteristische Bildung der Dibenzylaminoverbindung IIb erfolgt durch Reaktion des Phenols Ic in o-Stellung mit Methylen des Hexas unter gleichzeitiger Sprengung der Bindungen der Methylene mit benachbarten N-Atomen, an die aktive o-Wasserstoffatome des Phenols herantreten. Gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak.

Durch überschüssiges Phenol wird, wie der eine von uns mit *St. Pucher*² schon am Beispiel der Verbindung IIa zeigte, die Dimethylenaminobrücke unter Entstehung von NH_3 und des Diphenylmethanderivates Va gespalten. Auch das Tetrachlordioxydibenzylamin IIb zeigt das gleiche Verhalten. Erhitzt man es mit überschüssigem Dichlorphenol Ic, so entsteht Ammoniak und das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylmethan Vb. Der Mechanismus dieser Spaltreaktion ist ähnlich dem der Bildung der Primärstufe. Das Phenol Ic reagiert mit seinem reaktiven o-H-Atom unter Sprengung der Dimethylenaminobindungen, der Stickstoff wird als Ammoniak abgespalten, an seine Stelle treten unter Ausbildung von Methylenebrücken Phenolkerne. Zur Prüfung dieser Auffassung erhitzen wir auch die Dibenzylaminoverbindung IIb mit überschüssigem 2,4-Xylenol; bei Zutreffen unserer Annahme war die Bildung der Diphenylmethanverbindung Vc zu erwarten. Tatsächlich ließ sich aus dem Reaktionsprodukt eine Verbindung isolieren, die sich mit einem synthetisch dargestellten 2,2'-Dioxy-3,5-dichlor-3',5'-dimethyldiphenylmethan (Vc)⁸ identisch erwies. Die gleiche Verbindung entsteht

⁶ *K. Hultzsch*, Chemie der Phenolharze. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1950.

⁷ *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1729 (1941).

⁸ *E. Ziegler*, Mh. Chem. **78**, 336 (1947).

auch beim Erhitzen des Tetramethyldioxydibenzylamins IIa mit Dichlorphenol Ic.

Die Umwandlung der Dimethylenaminobrücken in Phenolkerne verbindende Methylenbrücken ist wohl die wichtigste Sekundärreaktion des Hexahärtungsprozesses. Um über die Abhängigkeit des Ablaufes der Hexahärtung von der Temperatur, der Zeit und dem Mengenverhältnisse der Reaktionspartner ein Bild zu bekommen, führten wir einige Versuche durch, bei denen wir diese Faktoren variierten. Die Resultate sind in einer im experimentellen Teil wiedergegebenen Tabelle zusammengefaßt. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die Mengen der in reinem Zustand isolierten Reaktionsprodukte; tatsächlich dürften wohl wesentlich größere Anteile dieser Verbindungen im Rohprodukt vorhanden gewesen sein.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird bei tieferen Temperaturen (125 bis 150°) ausschließlich die Dibenzylaminverbindung IIb gebildet. Die besten Ausbeuten erzielten wir bei 125°, einem Molverhältnis Phenol (Ic):Hexa 6:1 und 3stündiger Versuchsdauer. Bei Erhöhung der Phenolmenge und der Reaktionstemperatur entsteht bei 1stündigem Erhitzen auf 180° neben der Base IIb infolge des Eintretens der Sekundärreaktion auch schon die Diphenylmethanverbindung Vb. Bei einem Molverhältnis Phenol (Ic):Hexa 12:1 findet sich nach 3stündiger Versuchsdauer bei 180° nur mehr letztere im Reaktionsprodukt vor.

Diese Befunde stimmen sehr gut mit unserer Auffassung überein, daß die Ausbildung von Dimethylenaminobrücken die wichtigste Primärreaktion, ihr Übergang in Methylenbrücken die bedeutendste Reaktion des bei höheren Temperaturen einsetzenden Sekundärprozesses der Hexahärtung sind.

Außer diesen beiden Vorgängen finden aber auch Nebenreaktionen statt, die vielleicht bei gewissen Versuchsbedingungen mehr hervortreten können. Sie bewirken eine Spaltung bzw. eine Dehydrierung der Dibenzylaminoverbindung.

So zerfällt, wie *A. Zinke* und *St. Pucher*² feststellten, das Tetramethyldioxydibenzylamin IIa bei etwa 200° in Mesitol, Ammoniak und Methylamin. Die Destillate sind gelb gefärbt, bedingt durch das Vorhandensein von Azomethinen⁴, von denen wir auch später die Verbindung VIIIa isolieren konnten. Bei noch höheren Temperaturen bildet sich auch ein Tetramethylxanthen, offenbar über das Dioxytetramethyldiphenylmethan (Va). Die Entstehung dieser Verbindung ist ein Beweis für die teilweise Umwandlung von Dimethylenaminobrücken in Methylenbrücken durch höhere Temperaturen.

*K. Hultsch*⁵ stellte bei einem analogen Versuch ebenfalls die Bildung von Mesitol fest, außerdem isolierte er das Azomethin VIIIa. Die Rein-

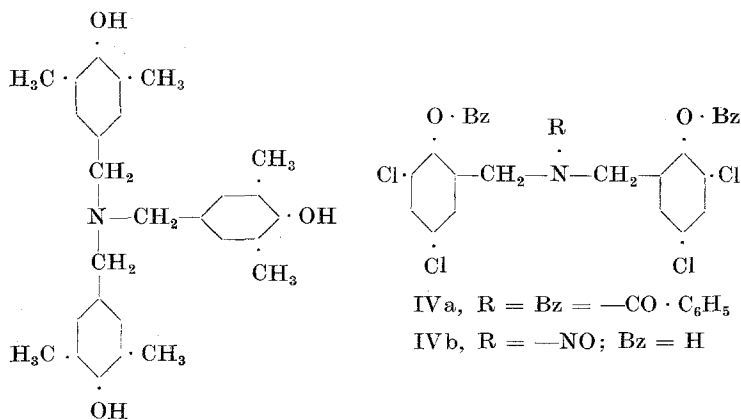
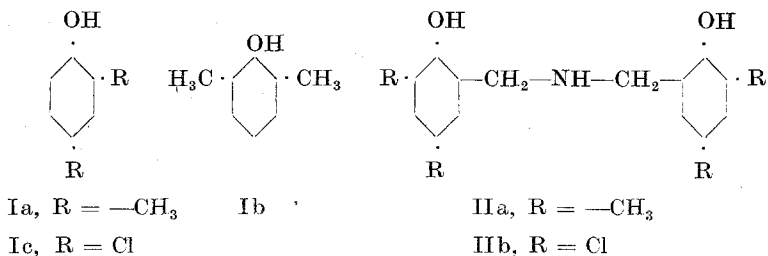
darstellung der Verbindung VIIa, die wahrscheinlich auch im Rohprodukt vorhanden ist, gelang ihm aber nicht.

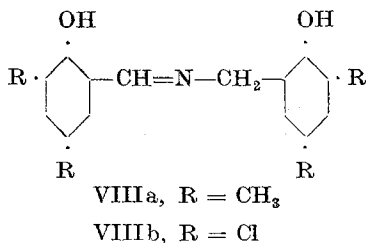
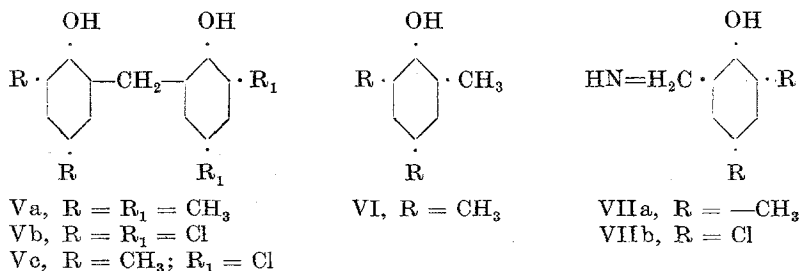
Der Zerfall des Dibenzylamins IIa in Mesitol (VI) und VIIa ist bedingt durch eine thermische Spaltreaktion, die analog ist der durch Hitze bewirkten Spaltung von Dioxydibenzyläthern in Phenolaldehyde und Methylphenole.

Die Bildung der Azomethine vom Typus VIIIa ist wohl als Dehydrierungsreaktion aufzufassen, die, wie in den folgenden Mitteilungen gezeigt werden wird, bei Polybenzylaminen wahrscheinlich nur an den Kettenenden eintritt. Der freiwerdende Wasserstoff reagiert offenbar mit noch vorhandenen Dimethylenaminobrücken unter Methylaminabsplaltung und Ausbildung von Methylenbrücken.

Bei der Umsetzung des Dichlorphenols Ic treten schon bei auffallend niederen Temperaturen Azomethine (VIIb und VIIIb) auf, so daß schon das bei 125 bis 130° gewonnene Produkt intensiv gelb gefärbt ist. Ihr Vorhandensein bewiesen wir durch hydrolytische Spaltung mit verd. Salzsäure, Isolierung des entstandenen Aldehyds und seine Identifizierung als 3,5-Dichlor-2-oxybenzaldehyd.

Formelübersicht.





In den weiteren Mitteilungen werden wir zeigen, daß die bei der Umsetzung monoreaktiver Phenole mit Hexa eintretenden Reaktionen auch beim Hexahärtungsprozeß polyreaktiver Phenole ablaufen. Die weiteren Veröffentlichungen bringen Versuche mit 3,4-Xylenol, p-tert.-Butylphenol und Phenol.

Experimenteller Teil.

2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-dibenzylamin (IIb).

Ein Gemenge von 1 g 2,4-Dichlorphenol und 0,86 g Hexa (Mol-Verhältnis 1 : 1) wird im Ölbad 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 125 bis 130° erhitzt. Die Umsetzung erfolgt unter Entwicklung von Ammoniak und Methylamin. Nach dem Erkalten entfernt man das überschüssige Hexa durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol um.

Weißer Nadeln, Schmp. 197 bis 198°.

C₁₄H₁₁O₂NCl₄ (367,06). Ber. C 45,81, H 3,02, N 3,82.

Gef. C 46,14, H 3,01, N 3,67.

Tribenzoat (IVa).

Eine Lösung von 0,1 g der Verbindung IIb in 10 ccm 10%iger NaOH wird mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt und das ausgeschiedene Benzoat aus Alkohol umkristallisiert.

Weißer Nadeln, Schmp. 187°.

C₃₅H₂₃O₅NCl₄ (679,02). Ber. C 61,85, H 3,41, N 2,06.

Gef. C 61,95, H 3,48, N 2,03.

Nitrosoverbindung (IVb).

Eine gut gepulverte Mischung von 0,5 g der Dibenzylaminoverbindung IIb und 0,4 g Natriumnitrit wird mit wenig Wasser angeteigt und bei Wasserbadtemp. unter Rühren tropfenweise 20 ccm verd. Salzsäure hinzugefügt. Zur Reinigung wäscht man das orangegelbe Reaktionsprodukt mit Wasser, fällt dann zunächst nach Lösen in verd. NaOH mit Salzsäure um und kristallisiert das so vorgereinigte Produkt aus verd. Alkohol.

Hellgelbe Plättchen, Schmp. 158,5 bis 159°.

$C_{14}H_{10}O_3N_2Cl_4$ (395,92). Ber. N 7,08. Gef. N 6,95.

2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylmethan (Vb).

Ein Gemenge von 1 g der Dibenzylaminoverbindung IIb und 1,77 g 2,4-Dichlorphenol wird im CO_2 -Strom $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 190 bis 200° (Badtemp.) erhitzt. Das nicht in Reaktion getretene Phenol entfernt man durch Sublimation bei 55 bis 60° im Vak. der Wasserstrahlpumpe. Dann digeriert man den Rückstand mit Wundbenzin, löst ihn in wäbr. NaOH, fällt mit verd. Salzsäure, sublimiert bei 130 bis 140° im Vak. der Wasserstrahlpumpe und kristallisiert aus verd. Alkohol um.

Weißer Nadeln, Schmp. 168°. Der Mischschmp. mit einem synthetisch dargestellten 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordiphenylmethan zeigte keine Depression.

2,2'-Dioxy-3,5-dichlor-3',5'-dimethyldiphenylmethan (Vc).

a) Aus 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlordibenzylamin (IIb) durch Erhitzen mit 2,4-Xylenol (Ia).

Man erhitzt ein Gemenge von 0,8 g der Dibenzylaminoverbindung IIb und 5,3 g 2,4-Xylenol 3 Stdn. auf 130 bis 140°, wobei reichlich Ammoniak entweicht. Nach dem Erkalten entfernt man das überschüssige Xylenol durch Destillation mit Wasserdampf und sublimiert aus dem dunklen Rohprodukt die Diphenylmethanverbindung Vc im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 170 bis 190°. Zur Reinigung wird das Sublimat mehrfach aus Alkohol-Wasser bzw. Aceton-Wasser umkristallisiert.

Weißer Nadeln, Schmp. 186°.

$C_{15}H_{14}O_2Cl_2$ (397,2). Ber. C 60,61, H 4,76. Gef. C 60,36, H 4,63.

b) Aus 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (IIa) durch Erhitzen mit 2,4-Dichlorphenol (Ic).

1 g der Verbindung IIa wird mit 1,5 g 2,4-Dichlorphenol gut verrieben und das Gemenge 10 Stdn. auf 130° erhitzt. Aus dem dunkelbraunen Reaktionsprodukt entfernt man das überschüssige Phenol durch Destillation mit Wasserdampf und löst den Rückstand in wenig Toluol. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Lösung eine Substanz in Stäbchen ab, die durch Sublimation im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 180 bis 190° gereinigt wurden.

Farblose Nadeln, Schmp. 186°. Die Mischschmp. mit dem nach a dargestellten und einem nach E. Ziegler⁸ synthetisierten Präparat zeigten keine Depression.

Kondensationen von 2,4-Dichlorphenol (Ic) mit Hexa unter verschiedenen Bedingungen.

Die Kondensationsversuche wurden so durchgeführt, daß ein gut gepulvertes Gemenge von 2,4-Dichlorphenol mit Hexa im offenen Kölbchen im Ölbad erhitzt wurde. Das Rohprodukt wurde zur Entfernung von überschüssigem Phenol und nicht in Reaktion getretenem Hexa mit Wasserdampf destilliert und aus der so gereinigten Substanz die Verbindungen IIb und Vb isoliert.

Bei den Versuchen 1 bis 8 entstand nur die Dibenzylaminoverbindung IIb, die durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser isoliert wurde.

Bei den Versuchen 9 und 10 bildete sich neben der Base IIb auch die Diphenylmethanverbindung Vb in etwa gleicher Menge. Zur Trennung entfernt man die Diphenylmethanverbindung durch Sublimation im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 160 bis 170° und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Auch durch Digerieren des mit Wasserdampf behandelten Rohproduktes mit wenig warmem Alkohol läßt sich die Diphenylmethanverbindung isolieren. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Wasserzusatze erhält man die beiden Verbindungen rein. Das Diphenylmethanderivat Vb ist wesentlich leichter in Alkohol löslich als die Dibenzylaminoverbindung IIb.

Versuch Nr.	Mol- verhältnis I c : Hexa	Reaktions-		Ausbeute an		Anmerkung
		Temp. °	Dauer Stdn.	II b	V b %	
1	3 : 1	125	1	28	—	Ausbeute wegen Schwierigkeit einer quantitativen Trennung von IIb und Vb nicht bestimmt
2		125	2	37	—	
3		125	3	39,6	—	
4	6 : 1	125	1	37,3	—	
5		125	2	57,8	—	
6		125	3	66,6	—	
7	12 : 1	130	1	43,9	—	
8		150	1	42,7	—	
9		180	1	+	+	
10		180	2	+	+	
11		180	3	—	+	

2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyd aus den Kondensationsprodukten von 2,4-Dichlorphenol mit Hexa.

I g des von überschüssigem Hexa befreiten Rohproduktes der Kondensation von 2,4-Dichlorphenol und Hexa (Molverhältnis 1 : 1, Badtemp. 125°) wurde mit 10 ccm Alkohol und 1,5 ccm konz. Salzsäure 1½ Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der entstandene Aldehyd wurde mit Wasserdampf abdestilliert und schied sich im Destillat in gelblichweißen Plättchen ab, die bei 95°, dem Schmp. des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyds, schmolzen.

Das durch Versetzen einer alkohol. Lösung dieses Aldehyds mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhaltene Hydrazone kristallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln mit dem Schmp. 286 bis 287°.



Zur Identifizierung wurde auch das Hydrazone eines nach *Reimer-Tiemann*

aus 2,4-Dichlorphenol synthetisierten 2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyds dargestellt. Der Mischschmp. dieses Hydrazons mit dem oben isolierten zeigte keine Depression.

Das Dinitrophenylhydrazon des 2-Oxy-3,5-dichlorbenzaldehyds konnte auch aus den Alkohol-Mutterlaugen, die bei der Isolierung der Dibenzylaminoverbindung IIb bzw. des Diphenylmethanderivates Vb aus Kondensationsprodukten des 2,4-Dichlorphenols mit Hexa anfielen, isoliert werden. Die Mutterlaugen wurden eingedampft, der sich dabei abscheidende gelbe, klebrige Körper in Alkohol gelöst und unter Zusatz von konz. Salzsäure unter Rückfluß $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit wurde dann wasserdampfdestilliert und im Destillat der Aldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Das erhaltene Hydrazon erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen.