

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen*.

XXV. Mitteilung: Über die Härtung mit Hexamethylentetramin IX.

Von

G. Zigeuner und Th. Völker.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger und M. Sobotka.

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

(Eingelangt am 29. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In einer Reihe von Arbeiten hat *A. Zinke*¹⁻⁶ mit verschiedenen Mitarbeitern den Chemismus der Phenol-Hexa-Härtung untersucht und damit weitgehende Klarheit in den Verlauf der Grundreaktionen dieses Teiles der Phenolharzchemie gebracht. Die von *Zinke* zuerst an Modellen durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß als erste Hauptstufe der Hexahärtung eine Verknüpfung der Phenolkerne in der Hauptsache durch Dimethylenaminbrücken erfolgt. So entsteht beim Verschmelzen des 2,4-Dimethylphenols mit Hexa² das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (I). Analog verhält sich das 2,4-Dichlorphenol³. Die Umsetzung von o,o'-direaktiven Phenolen (3,4-Xylenol, p-tert. Butylphenol)⁴ führt zu kettenförmigen Verbindungen, in welchen die Phenolbausteine durch Dimethylenaminbrücken verknüpft sind. Hingegen bildet sich bei Reaktion des p-reaktiven 2,6-Dimethylphenols mit Hexa lediglich das entsprechende Tribenzylamin⁵.

* Herrn Prof. Dr. *A. Zinke* zum 60. Geburtstag gewidmet.

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*, *G. Weiß* und *W. Schaden*, Mh. Chem. **81**, 999 (1950).

⁴ *A. Zinke*, *G. Zigeuner*, *G. Weiß* und *W. Leupold-Löwenthal*, Mh. Chem. **81**, 1098 (1950).

⁵ *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 160 (1949).

⁶ *A. Zinke*, *G. Zigeuner* und *G. Weiß*, Mh. Chem. **80**, 148 (1949).

Als weitere Grundreaktion der Phenolhexahärtung erkannte *Zinke*^{1, 2, 3} die Krackung von Methylenaminbrücken durch Phenole, welche unter Freiwerden von Ammoniak und Diphenylmethanbildung verläuft. So konnte bei Erhitzen des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamins (I) mit 2,4-Xylenol das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan², bei Umsetzung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-dibenzylamins mit 2,4-Dichlorphenol das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-diphenylmethan und beim Verschmelzen der aus 3,4-Xylenol mit Hexa gewonnenen Mehrkernverbindung mit 3,4-Dimethylphenol sowohl das entsprechende Diphenylmethan als auch eine Dreikernverbindung isoliert werden, in welcher die Verknüpfung der Phenolkerne durch Methylenbrücken erfolgt^{4, 6}.

Den Beweis seiner Ansicht über die Krackung von Methylenaminbrücken durch das anwesende Phenol beim Verschmelzen von Dioxydibenzylaminen mit Phenolen erbrachte *Zinke*³ auf folgende Weise: Das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamin (I) wurde mit 2,4-Dichlorphenol gekrackt und ergab als Reaktionsprodukt das 2,2'-Dioxy-3,5-dimethyl-3',5'-dichlor-diphenylmethan, das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetrachlor-dibenzylamin wurde mit 2,4-Dimethylphenol umgesetzt und ergab als Reaktionsprodukt ebenfalls das 2,2'-Dioxy-3,5-dimethyl-3',5'-dichlor-diphenylmethan. In beiden Fällen kann das erwähnte gemischte Diphenylmethan nicht durch intramolekulare Veränderung der Dibenzylamine, sondern nur durch Krackung der Methylenaminbrücken durch das anwesende Phenol entstanden sein.

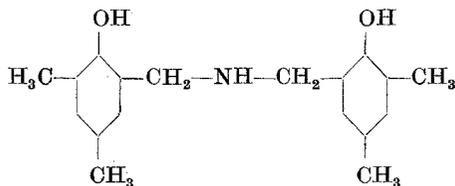
Bei Härtung von Phenolen mit Hexa bei höheren Temperaturen treten noch andere Reaktionen auf, welche von *Zinke*^{2, 3, 4} jedoch als Nebenerscheinungen aufgefaßt werden. Eine von ihnen ist die Bildung von Azomethinen, deren Auftreten für die tiefgehende Färbung der bei höheren Temperaturen gewonnenen Phenol-Hexa-Kondensate verantwortlich zu machen ist. Die erwähnten *Schiffschen* Basen wurden von *Zinke*^{3, 4} durch Hydrolyse mit Säuren und Isolierung der hierbei entstandenen o-Oxybenzaldehyde nachgewiesen.

Im Verlaufe ihrer Mitarbeit an den Problemen *Zinkes* stellten *G. Zigeuner* und *W. Schaden*⁷ fest, daß bei Härtung des 2,4-Dimethylphenols mit Hexa bei Verwendung eines größeren Phenolüberschusses neben dem schon von *A. Zinke*² beobachteten Dibenzylamin I auch das entsprechende Tribenzylamin II gebildet wird. Weiter konnten die genannten Autoren das Entstehen des Tribenzylamins II beim Verschmelzen des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylamins (I) mit 2,4-Dimethylphenol bei relativ tiefen Temperaturen nachweisen. Eine analoge Beobachtung machte *K. Hultsch*⁸.

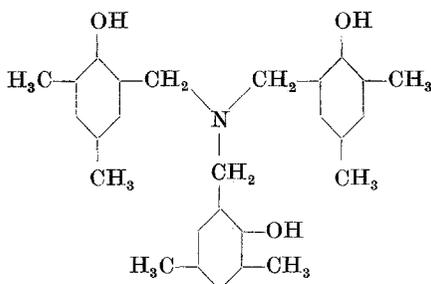
⁷ *G. Zigeuner* und *W. Schaden*, *Mh. Chem.* **81**, 1017 (1950).

⁸ *K. Hultsch*, *Chem. Ber.* **82**, 24 (1949).

Mit Zustimmung *Zinkes*, dem die Autoren⁷ für sein großzügiges Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet sind, wurde die Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II näher untersucht und



I



II

folgendes experimentelles Material erbracht: Bei Verschmelzen der Dimethylenaminverbindung I mit 2,4-Xylenol, 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol und Phenol kann in jedem Fall als Reaktionsprodukt das Tribenzylamin II isoliert werden. Hingegen bleibt das Dibenzylamin I beim Erhitzen mit 2,6-Dimethylphenol, Mesitol und Phenylazetat bei Härtungstemperaturen bis 150° unverändert.

Die Umwandlung des Dibenzylamins I in das Tribenzylamin II beim Verschmelzen mit o-reaktiven Phenolen ist nach *G. Zigeuner* und *W. Schaden*⁷ als intermolekulare Krackung der Dimethylenaminmoleküle aufzufassen und beruht auf einer katalytischen Wirkung der genannten Phenole. Diese ist durch die besonderen konstitutionellen Bedingungen in den o-reaktiven Phenolen bedingt und auf das Zusammenwirken der reaktiven o-Stellen mit dem phenolischen Hydroxyl zurückzuführen. Der hierdurch auftretende Koppelungseffekt dürfte bei Umsetzung von o-reaktiven Phenolen mit dem Dioxydibenzylamin I unter Aufhebung der stabilisierenden H-Brücken desselben eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Dimethylenaminverbindung I und somit ihre Umwandlung zum Tribenzylamin II hervorrufen. Als Beweis für diese Ansicht wird die Reaktionsträgheit des Dibenzylamins I bei Umsetzung mit 2,6-Dimethylphenol, Mesitol und Phenylazetat angesehen.

Im Gegensatz zu *Hultzsch*⁸, der neben der erwähnten indirekten Bildung von Tribenzylaminen aus Dibenzylaminen auch ein direktes Entstehen der tertiären Basen bei der Phenol-Hexa-Härtung durch Aufspaltung des Hexa in dreifach reaktive Ionen und Reaktion derselben mit Phenolen zu Tribenzylaminen für möglich hält, betonen die genannten Autoren⁷, daß nach den Untersuchungen *Zinkes*^{2, 3, 4} (am Beispiel des 2,4-Xylenols, 2,4-Dichlorphenols, p-tert. Butylphenols und 3,4-Xylenols), sowie denen von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*⁹ (am Beispiel des 2,5-Xylenols, 3,5-Xylenols und o-Kresols) bei Umsetzung der genannten Phenole mit Hexa primär nur Dioxydibenzylamine entstehen. Die Aufspaltung des Hexa bei Reaktion desselben mit Phenolen soll nach *G. Zigeuner* und *W. Schaden* durch den zuerst in das Hexagerüst eintretenden Phenolkern bestimmt werden und in „gerichteten Bahnen“ verlaufen, welche ausschließlich zu Dioxydibenzylaminen führen. Die Weiterreaktion der letzteren wird je nach den gegebenen Umständen verschiedenartig erfolgen und nur unter hierfür günstigen Bedingungen Tribenzylamine ergeben.

Das alleinige Auftreten eines Tribenzylamins bei Härtung des 2,6-Dimethylphenols mit Hexa⁵ ist nach *G. Zigeuner* und *W. Schaden*⁷ durch das Fehlen von stabilisierenden H-Brücken in dem primär auftretenden p,p'-Dioxydibenzylamin bedingt, welches bei den eingehaltenen Reaktionstemperaturen sogleich zum entsprechenden Tribenzylamin weiterreagieren soll.

Diese Annahme von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*⁷, welche das primäre Auftreten von Dioxydibenzylaminen bei Härtung von Phenolen mit Hexa als erste Hauptstufe des Härtungsvorganges und die Weiterreaktion derselben unter dem Einfluß der Phenole bzw. des Hexa als zweite Hauptstufe auffaßt, sollte durch weitere Untersuchungen an Dioxydibenzylaminen erhärtet werden.

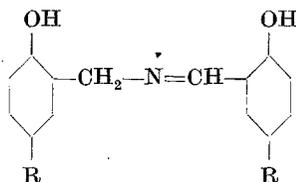
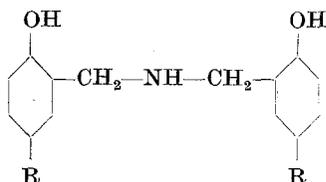
Während sich nun das Verhalten von o,o'-Dioxydibenzylaminen mit zu den phenolischen Hydroxylen p-ständigen reaktiven Kernstellen (z. B. 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyldibenzylamin) gegenüber reaktiven Phenolen weit komplizierter darstellt, als ursprünglich angenommen wurde⁹, und zur Aufstellung von endgültigen Aussagen noch einer Reihe von Experimenten bedarf, konnten die Reaktionen von o,o'-Dioxydibenzylaminen mit zu den phenolischen Hydroxylen o-ständigen reaktiven Kernstellen bei Umsetzung mit reaktiven Phenolen als verhältnismäßig einfach erkannt und aufgeklärt werden.

Das als Modell verwendete 2,2'-Dioxy-5,5'-di-tert.-butyl-dibenzylamin (IV) wurde durch Reduktion des von *A. Zinke* und *F. Stückler*¹⁰

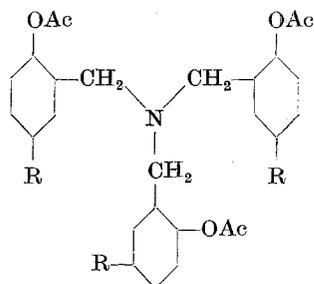
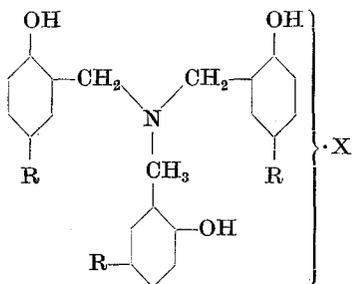
⁹ *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, Mh. Chem. 81, 952 (1950).

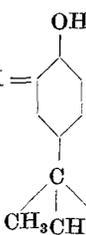
¹⁰ *A. Zinke* und *F. Stückler*, unveröffentlicht.

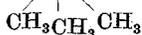
gewonnenen Azomethins III mit Natriumamalgam dargestellt und zeigt die für *o,o'*-Dioxydibenzylamine charakteristische dunkelrote Eisenchloridreaktion.

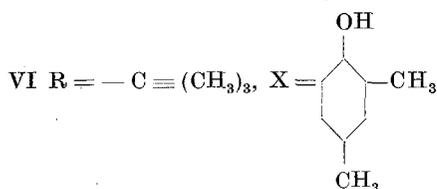
III R = -C≡(CH₃)₃IV R = -C≡(CH₃)₃

Bei Umsetzung des Dibenzylamins IV mit tert. Butylphenol trat bereits bei 80° Ammoniakentwicklung auf. Das nach weiterem 2stündigem Erhitzen auf 95 bis 100° erhaltene Harz ergab bei der Aufarbeitung ein Kristallinat, welches den Analysenergebnissen und dem Resultat der Molekulargewichtsbestimmung nach aus 4 Phenolkernen zusammengesetzt sein mußte. Tatsächlich erwies sich die genannte Verbindung als ein Addukt V, bestehend aus einem Molekül Tribenzylamin VII und einem Molekül *p*-tert.-Butylphenol. Die Spaltung des Adduktes V in seine Komponenten gelang durch Erhitzen der Additionsverbindung V mit alkohol. Salzsäure, wobei sich nach dem Abkühlen das Hydrochlorid des Tribenzylamins VII abschied. Das *p*-tert. Butylphenol konnte im Wasserdampfdestillat nachgewiesen werden. Umgekehrt läßt sich das Tribenzylamin VII durch Verschmelzen mit *p*-tert. Butylphenol glatt



V R = -C≡(CH₃)₃, X =  VII R = -C≡(CH₃)₃, Ac = H
VIII R = -C≡(CH₃)₃, Ac = -CO-CH₃





in das Addukt V überführen. Die Umsetzung des Dibenzylamins IV mit 2,4-Xylenol bei 120° führte zum Additionsprodukt VI, welches durch Kochen mit alkohol. Salzsäure gleichfalls in seine Komponenten spaltbar ist. Auch die Rückverwandlung der beiden Komponenten in das Addukt VI gelang in der eben angegebenen Weise. Hingegen ist es nicht möglich, durch Zusammenschmelzen des Tribenzylamins VII mit 2,6-Dimethylphenol zu einem analogen Addukt zu gelangen. Hier wurde das Tribenzylamin VII bei Schmelztemperaturen bis 130° unverändert zurückgewonnen.

Das Tribenzylamin VII wird durch Azetylierung mit Essigsäureanhydrid in das Triazetat VIII überführt, welches durch alkohol. Kalilauge leicht ins Ausgangsmaterial VII verwandelt wird. Nach *G. Zigeuner, W. Schaden* und *O. Gabriel*¹¹ ist dieses Verhalten für *o,o',o''*-Trioxyltribenzylamine charakteristisch, womit die Tribenzylaminstruktur der Verbindung VII als erwiesen gelten kann.

Während die Einwirkung von *p*-tert. Butylphenol und 2,4-Xylenol auf das Dibenzylamin IV bereits bei 100 bzw. 120° unter NH₃-Entwicklung und Tribenzylaminbildung abläuft, wurde bei Verschmelzen des Dibenzylamins IV mit 2,6-Xylenol der Beginn der NH₃-Entwicklung erst bei 140° festgestellt. Bei zwei verschiedenen, bei 140 bzw. 147° Badtemp. durchgeführten Ansätzen konnte nach Wasserdampfdestillation der erhaltenen harzartigen Kondensate in den Destillaten jeweils *p*-tert. Butylphenol nachgewiesen und aus dem Rückstand das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan X isoliert werden.

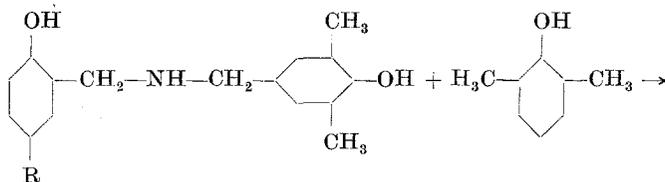
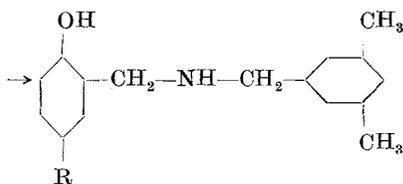
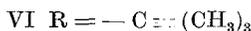
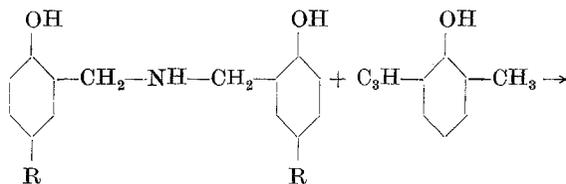
Durch Erhitzen mit Phenylazetat bis 160° wurde das Dibenzylamin IV nicht angegriffen und konnte unverändert zurückerhalten werden. Die Umsetzung des Dibenzylamins IV mit Hexa führt zu einem amorphen Produkt mit einem Molekulargewicht von 619. Die alkohol. Lösung dieser Verbindung wird auf Zusatz von neutralem FeCl₃ tiefrot gefärbt. Gleichfalls zu höheren amorphen Produkten führt die Reaktion des Hexa mit dem Tribenzylaminaddukt V bei Härtungstemperaturen von 110 bis 120°. Die Lösung der hier erhaltenen Verbindungen färbt sich auf Zusatz von neutralem FeCl₃ braunrot.

Im Gegensatz zur Härtung des sehr reaktionsfähigen 3,5-Xylenols⁹

¹¹ *G. Zigeuner, W. Schaden* und *O. Gabriel*, *Mh. Chem.* 81, 1108 (1950).

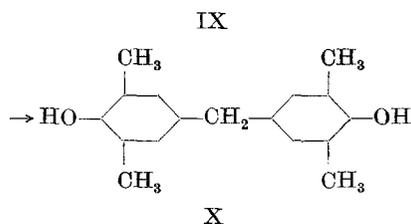
und des *o*-Kresols¹² mit Hexa bei Temperaturen unter 100°, wobei die entsprechenden *o,o'*-Dioxydibenzylamine als Hauptprodukte der Reaktion isolierbar sind, ist dies bei Härtung des *p*-*tert.* Butylphenols mit Hexa bei denselben Temperaturen nicht möglich. Die Reaktion führt hier zu dem schon früher beschriebenen Tribenzylamin-*p*-*tert.*-butylphenoladdukt V¹³. Auf den scheinbaren Widerspruch dieses Ergebnisses mit den Befunden *A. Zinkes*⁴ sowie den Anschauungen von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*⁷ soll im Verlaufe der folgenden Diskussion zurückgekommen werden.

Das eben dargelegte experimentelle Material bezüglich der Einwirkung von Phenolen auf das Dioxydibenzylamin IV bestätigt die bereits von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*⁷ gemachten Aussagen über die reaktionsbeschleunigende Wirkung von *o*-reaktiven Phenolen auf *o,o'*-Dioxydibenzylamine, wobei noch zu beachten ist, daß die Umsetzung des Dibenzylamins IV mit bis-*o*-reaktiven Phenolen schon bei Temperaturen unter 100° unter Tribenzylaminbildung erfolgt, während das



¹² Eigene Untersuchungen, unveröffentlicht.

¹³ Die in der XXIII. kurzen Mitteilung [Mh. Chem. 81, 952 (1951)] angeführte Anmerkung 2 entspricht nicht den Tatsachen und wird durch die obige Angabe richtiggestellt. Ebenso Anmerkung 13 in Mh. Chem. 81, 1022 (1951).



mono-*o*-reaktive 2,4-Xylenol erst bei 120° die Umwandlung des Dibenzylamins in das Tribenzylaminaddukt VI bewirkt.

Prinzipiell anderer Art als die Einwirkung von *o*-reaktiven Phenolen ist jene des *p*-reaktiven 2,6-Xylenols auf das Dibenzylamin IV. Als Primärstufe der Reaktion ist hier die Verdrängung eines *p*-tert. Butylphenolkernes des Dibenzylamins IV durch das 2,6-Xylenol und die Ausbildung eines gemischten Dibenzylamins IX anzunehmen, welches dann in der von *A. Zinke*^{2, 3} diskutierten Weise durch weiteres 2,6-Dimethylphenol zum Diphenylmethan X gekrackt wird¹⁴. Für diese Art des Reaktionsverlaufes spricht die Tatsache, daß *G. Zigeuner* und *O. Gabriel* bei Härtung des 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyl-dibenzylamins mit 2,5-Xylenol das 2,4'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyl-dibenzylamin isolieren konnten, welches ebenfalls durch Verdrängung eines Xylenolrestes aus dem genannten *o,o'*-Dioxy-dibenzylamin durch die *p*-Stelle eines in Reaktion getretenen 2,5-Xylenolkernes entstanden sein muß.

Dieses unterschiedliche Verhalten von *o*- und *p*-reaktiven Phenolen bei ihrer Einwirkung auf *o,o'*-Dioxydibenzylamine wurde schon von *G. Zigeuner* und *W. Schaden*⁷ wenigstens teilweise beobachtet. Bei den von ihnen eingehaltenen Reaktionstemperaturen (bis 150°) konnte jedoch bei Umsetzung des Dibenzylamins I mit 2,6-Xylenol noch keine Reaktion festgestellt werden. Aus diesem Grund nahmen die beiden Autoren⁷ an, daß der in *o*-reaktiven Phenolen vorhandene Koppelungseffekt in *p*-reaktiven Phenolen nur geschwächt auftrate. Nach unseren Ergebnissen muß diese Ansicht korrigiert und folgendes festgestellt werden: *o*- bzw. *p*-reaktive Phenole sind bezüglich ihres Einwirkens auf *o,o'*-Dioxydibenzylamine als gänzlich divergente Individuen aufzufassen. Der Unterschied ihrer Reaktivität liegt in dem durch die räumliche Lage verursachten, nicht näher definierbaren Zusammenwirken von *o*-Stelle und phenolischem Hydroxyl in *o*-reaktiven Phenolen begründet, welches bei *p*-reaktiven Phenolen infolge der räumlichen Entfernung des phenolischen Hydroxyls und der *p*-Stelle nicht aufscheint. Die hierdurch hervor-

¹⁴ Daß dieser Kernverdrängung aus dem Dibenzylamin IV keine Tribenzylaminbildung vorangegangen sein kann, zeigt die Tatsache, daß bei Umsetzung des Tribenzylamins VII mit 2,6-Dimethylphenol bei Temp. bis 150° keine Kernverdrängung zu beobachten war.

gerufenen Effekte sind auch für die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit von o- und p-Stellen in o,p-reaktiven Phenolen bei Umsetzung derselben mit Hexa (bzw. Formaldehyd und Aminen) verantwortlich und bedingen eine deutlich bevorzugte Reaktivität der o-Stellen der genannten Phenole bei Reaktion der letzteren mit Aminomethylenen. So isolierte *T. Shono*¹⁵ bei Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd und Ammoniak das 2,2'-Dioxydibenzylamin. Nach *J. Decombe*¹⁶ führt die Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd und Dimethylamin primär zum 2-Dimethylaminomethylphenol. *J. Duff*¹⁷ entwickelte zur Synthese von o-Oxybenzaldehyden ein Verfahren, wobei er die Phenole mit Hexa in einem Glycerin-Borsäure-Gemisch auf 170° erhitzt und durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit Schwefelsäure die Phenolaldehyde erhält. Auch hier verläuft die Reaktion über die entsprechenden o,o'-Dioxydibenzylamine, welche dann zu Azomethinen dehydriert und anschließend durch die Mineralsäure zu den o-Oxybenzaldehyden verseift werden. Nach den Befunden von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*⁹ bilden sich bei Umsetzung von 2,5- und 3,5-Xylenol mit Hexamethylentetramin zuerst die entsprechenden o,o'-Dioxydibenzylamine. Eigene noch unveröffentlichte Untersuchungen haben einen analogen Reaktionsablauf bei Härtung des o-Kresols mit Hexa festgestellt.

Diese deutliche Bevorzugung der o-Stellen in o,p-reaktiven Phenolen bei Reaktion derselben mit Methylenaminen sowie das unterschiedliche Verhalten von o- und p-reaktiven Phenolen in bezug auf ihr Einwirken auf o,o'-Dioxydibenzylamine sind für den Verlauf der Phenol-Hexa-Härtung von größter Wichtigkeit, erschweren jedoch die Aufklärung der Umsetzung von o,p-reaktiven Phenolen mit Hexa bedeutend. Auch das divergierende Verhalten von o,o'-Dioxydibenzylaminen mit zu den phenolischen Hydroxyl o-ständigen reaktiven Kernstellen einerseits, von o,o'-Dioxydibenzylaminen mit zu den phenolischen Hydroxylen p-ständigen reaktiven Kernstellen andererseits gegenüber Phenolen bzw. Hexa zeigt, daß bei Weiterreaktion der bei Härtung von Phenol, m-Kresol und 3,5-Xylenol mit Hexa entstehenden o,o'-Dioxydibenzylamine¹⁸ keinesfalls mit leicht überblickbaren einheitlichen Vorgängen zu rechnen ist. Für die erwähnte Ansicht spricht, daß das 2,2'-Dioxy-5,5'-di-tert.-butyldibenzylamin IV durch o-reaktive Phenole in das Tribenzylaminaddukt V überführt¹⁹, während das 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyl-

¹⁵ Chem. Zbl. 1929 II, 1534.

¹⁶ Chem. Zbl. 1933 II, 3188.

¹⁷ Chem. Zbl. 1942 II, 1000.

¹⁸ Diese weisen zu den phenolischen Hydroxylen sowohl o-ständige als auch p-ständige reaktive Kernstellen auf.

¹⁹ Hervorzuheben ist die Tatsache, daß trotz Vorhandensein von 2 in o-Stellung zu den phenolischen Hydroxylen befindlichen reaktiven Kern-

dibenzylamin unter Bildung einer Reihe nicht näher definierbarer Substanzen verändert wird²⁰. Weiters ergibt das Dibenzylamin IV beim Erhitzen mit Hexa infolge Reaktion seiner reaktiven Kernstellen mit dem letzteren höhermolekulare Produkte mit Dimethylenamincharakter, während das 2,2'-Dioxy-3,6,3',6'-tetramethyldibenzylamin durch Hexa selbst bei Temperaturen bis 180° nicht angegriffen wird²¹.

Für die Reaktion von o,o'-bis-reaktiven Phenolen mit Hexa ergibt sich auf Grund des bisher bekannten Tatsachenmaterials folgendes Bild: Bei Härtungstemperaturen unter 100° werden die primär ausgebildeten Dioxydibenzylamine durch katalytische Wirkung des anwesenden o,o'-direaktiven Phenols in Tribenzylamine umgewandelt. Hierfür spricht, daß das von uns auf anderem Wege gewonnene Dioxydibenzylamin IV bereits bei Temperaturen von 95 bis 100° durch p-tert.-Butylphenol glatt in das Tribenzylaminaddukt V überführbar ist. Nachdem beide Aminomethylenverbindungen IV und V bei diesen Temperaturen durch Hexa nicht angegriffen werden, ist auch allgemein bei Härtung von o,o'-direaktiven Phenolen mit Hexa bei Temperaturen unter 100° eine Ausbildung von größeren Molekülen durch Weiterreaktion der zuerst entstehenden Di- und Tribenzylamine mit Hexamethylentetramin nicht wahrscheinlich. Gestützt wird diese Tatsache durch folgende Experimente: Das Tribenzylaminaddukt V reagiert erst bei Temperaturen über 100° mit Hexa, während das Dibenzylamin IV bei einer Härtungstemperatur von 130° erst nach 50 Min. Reaktionsdauer sich mit Hexa umzusetzen beginnt.

Werden o,o'-bisreaktive Phenole mit Hexa im Molverhältnis 2:1 bei Temperaturen über 130° zur Reaktion gebracht, so entstehen, wie die eingangs erwähnten Versuche *Zinkes*⁴ zeigen, kettenförmige Verbindungen, in welchen die Phenolbausteine durch Dimethylenaminbrücken verbunden sind²². Das Nichtauftreten von Trioxytribenzyl-

stellen im Dibenzylamin IV bei Weiterreaktion desselben bei Anwesenheit von o-reaktivem Phenol die intermolekulare Krackung der Dimethylenaminmoleküle IV nicht durch die reaktiven Kernstellen, sondern ebenso wie im Falle des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamins (I) durch die Stickstoffe, der Dimethylenaminbrücken erfolgt.

²⁰ Die von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*⁹ dargelegte Ansicht über die Bildung eines Oxybenzyldibenzylamins muß noch durch eine Reihe weiterer Experimente bewiesen werden.

²¹ Als Nebenreaktion konnte hier nur eine Dehydrierung der Dimethylenaminbrücken durch das Hexa unter Azomethinbildung nachgewiesen werden⁹.

²² *G. Zigeuner* und *W. Schaden* (unveröffentlicht) haben zum Beweis der Ansicht *Zinkes*⁴ die bei Härtung des p-tert.-Butylphenols mit Hexa bei 130° entstehende Mehrkernverbindung acetyliert und festgestellt, daß die so erhaltenen Acetylprodukte keine durch alkohol. Lauge verseifbaren Acetylene tragen. Dies ist nach den Ergebnissen von *G. Zigeuner*, *W. Schaden* und *O. Gabriel*¹¹ ein weiterer eindeutiger Beweis der Befunde *A. Zinkes*⁴.

aminen ist durch die bei den hier eingehaltenen Molverhältnissen und Temperaturen vollständige Beanspruchung der Phenole durch das Hexa bedingt, wodurch die zur Tribenzylaminbildung notwendigen Effekte der Phenole blockiert erscheinen und die auch hier primär gebildeten Dibenzylamine, wie der oben dargelegte Versuch über die Reaktion des Dibenzylamins IV mit Hexa beweist, durch Hexamethylenetetramin zu Dimethylenaminmehrkernen weiter verknüpft werden.

Bei Anwendung eines größeren Überschusses an o,o'-bisreaktivem Phenol bei Härtung des letzteren mit Hexa (Reaktionstemperaturen über 130°, Molverhältnis Phenol: Hexa 5:1 und darüber) ist mit einem Nebeneinanderlaufen sowohl der Ausbildung von Trioxytribenzylaminen durch Einwirkung von nicht blockiertem Phenol auf ursprünglich gebildete Dioxydibenzylamine, als auch der Bildung von Dimethylenaminketten durch Umsetzung der Dioxydibenzylamine mit Hexa zu rechnen. Weiter wird es zu einer Verknüpfung von Dibenzylaminen und Tribenzylaminen durch das Hexa kommen. Zum letzten Beweis der unter den eben genannten Bedingungen ablaufenden Vorgänge sind jedoch noch weitere experimentelle Unterlagen notwendig. Außerdem bleibt noch die Frage offen, ob bei Einwirkung von o,o'-bisreaktiven Phenolen auf Dimethylenaminketten vor der von Zinke⁴ diskutierten Krackung eine Tribenzylaminbildung durch intermolekulare Reaktion der Dimethylenaminverbindungen unter dem Einfluß des Phenols stattfindet. Wir glauben dieses Problem im Sinne Zinkes⁴ entscheiden zu können, da die erwähnte intermolekulare Krackung der Kettenmoleküle durch sterische Momente einerseits sowie durch eine gewisse (durch die relativ hohe Molekülgröße bedingte) Reaktionsträgheit derselben andererseits behindert sein dürfte und wenig wahrscheinlich erscheint²³.

Experimenteller Teil.

1. 2,2'-Dioxy-5,5'-di-tert.-butyl-dibenzylamin (IV).

4 g Azomethin III wurden in 70 ccm Äthanol gelöst und portionsweise mit 54 g Natriumamalgam versetzt. Nach Entfärbung der Lösung wurde in verd. Essigsäure filtriert, wobei sich das Dibenzylamin IV in farblosen Kristallen abschied. Durch Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser wurden Plättchen mit einem Schmp. von 183° erhalten. Die alkohol. Lösung von IV wird auf Zusatz von neutralem Eisen-III-chlorid tiefrot gefärbt.

C₂₂H₃₁O₂N. Ber. N 4,10. Gef. N 3,92.

²³ Allerdings wird der von Zinke² am Beispiel des Dibenzylamins I beobachteten Krackung durch 2,4-Xylenol sicherlich eine Tribenzylaminbildung vorausgehen, da in diesem Falle die Tribenzylaminbildung, wie G. Zigeuner und W. Schaden⁷ zeigten, als bevorzugte Reaktion abläuft. Auch ist bei Einwirkung von o-reaktiven Phenolen auf andere einfache Dioxydibenzylamine vor einer Krackung durch das Phenol mit einer intermolekularen Veränderung der Dibenzylaminmoleküle zu rechnen.

2. *Einwirkung von p-tert.-Butylphenol auf das Dibenzylamin IV: Tribenzylaminaddukt V.*

1 g Dibenzylamin IV wurde mit 2 g p-tert.-Butylphenol $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 95 bis 100° erhitzt. Die Schmelze wurde erkalten gelassen, wobei sie erstarrte. Nach Wasserdampfdestillation wurde getrocknet, mit Petroläther angerieben und aus Methylocyclohexan umkristallisiert. Das Addukt fiel in Plättchen mit einem Schmp. von 163° an. Die alkohol. Lösung von V färbt sich auf Zusatz von neutralem Eisen-III-chlorid schwach braunrot.

$C_{43}H_{59}O_4N$. Ber. C 78,96, H 9,11, N 2,14, Molgew. 654,03.
Gef. C 79,02, H 9,07, N 2,20, Molgew. 660.

3. *Spaltung des Tribenzylaminaddukts V in seine Komponenten: 2,2',2''-Trioxy-5,5',5''-tris-tert.-butyl-tribenzylamin (VIII).*

8 g Additionsprodukt V wurden in 8 cem Äthanol gelöst, mit 25 cem konz. Salzsäure versetzt und $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Hydrochlorid des Tribenzylamins VII in langen Nadeln aus. Durch Versetzen der alkohol. Lösung des Hydrochlorids mit Ammoniak konnte das Tribenzylamin VII in Platten erhalten werden, welche durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt wurden. Schmp. 172°. Die alkohol. Lösung von VII färbt sich auf Zusatz von neutralem Eisen-III-chlorid braunrot.

$C_{33}H_{45}O_3N$. Ber. C 78,66, H 9,02, N 2,78, Molgew. 504.
Gef. C 78,56, H 8,93, N 2,48, Molgew. 483.

Zum Nachweis des bei der Spaltung des Addukts V entstandenen p-tert.-Butylphenol wurde das Filtrat des Hydrochlorids von VII der Wasserdampfdestillation unterworfen, das hierbei übergegangene p-tert.-Butylphenol abfiltriert und getrocknet. Schmp. 99°, Mischschmp. mit p-tert.-Butylphenol 99°.

4. *Bildung des Additionsproduktes V aus dem Tribenzylamin VII und p-tert.-Butylphenol.*

a) 1 g Tribenzylamin V und 2 g p-tert.-Butylphenol wurden in 20 cem Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend Wasserdampf destilliert und der Rückstand aus 80%igem Sprit umkristallisiert. Platten Schmp. 163°. Mischschmp. mit dem nach Punkt 2 erhaltenen Produkt 163°. Ausbeute 90%.

b) 1 g Tribenzylamin wurde mit 2 g p-tert.-Butylphenol 40 Min. bei 100° verschmolzen. Nach Aufarbeitung wie oben wurden Platten mit Schmp. 163° erhalten. Mischschmp. wie oben.

5. *Einwirken von 2,4-Xylenol auf das Dibenzylamin IV.*

a) 1,8 g Dibenzylamin IV wurden mit 3,6 g p-tert.-Butylphenol 3 Stdn. auf 120° erhitzt, wobei nach 40 Min. NH_3 -Abspaltung auftrat. Die gelbbraune Schmelze wurde durch Wasserdampfdestillation von überschüssigem Xylenol befreit und durch Anreiben mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Das Tribenzylaminaddukt VI konnte durch Umkristallisation aus Äthanol-Wasser in Platten mit einem Schmp. von 163° erhalten werden.

b) 3 g Dibenzylamin IV, 4 g 2,4-Dimethylphenol und 4 cem Wasser wurden 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 75 Min. trat

NH₃-Entwicklung auf. Nach Wasserdampfdestillation wurde das getrocknete gelbbraune Harz mit Petroläther angerieben und das Addukt VI mehrfach aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 163°. Mischschmp. mit dem unter Punkt a erhaltenen Produkt: 163°. Mischschmp. mit Tribenzylamin VII: 157°; mit Addukt V: 154 bis 156°.

C₄₁H₅₅O₄N. Ber. C 78,60, H 8,88. Gef. C 78,91, H 9,11.

6. Spaltung des Addukts VI in das Tribenzylamin VII und 2,4-Xylenol.

2 g Addukt VI wurden in 20 ccm Äthanol gelöst, mit 4,5 ccm konz. Salzsäure versetzt, 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen, wobei sich das Hydrochlorid von VII kristallin abschied. Weitere Aufarbeitung wie unter Punkt 4.

7. Bildung des Addukts VI aus dem Tribenzylamin VII und 2,4-Xylenol.

1,4 g Tribenzylamin VII wurden mit 3 ccm 2,4-Xylenol 40 Min. auf 100° erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation wurde das Addukt VI in 90%iger Ausbeute erhalten. Schmp. 163°. Mischschmp. mit dem unter Punkt 5 erhaltenen Addukt VI: 163°.

8. Reaktion des Dibenzylamins IV mit 2,6-Xylenol.

a) Bei Verschmelzen der beiden Komponenten bei 120° und 4stündiger Reaktionsdauer wurde IV unverändert zurückgewonnen.

b) 2 g Dibenzylamin IV wurden mit 4 g 2,6-Xylenol 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach 30 Min. trat NH₃-Entwicklung auf. Bei Wasserdampfdestillation konnte im Destillat p-tert.-Butylphenyl isoliert und identifiziert werden. Der dunkelbraun gefärbte harzige Rückstand wurde mit Benzol angerieben, wobei sich das Diphenylmethan X in langen Balken abschied. Schmp. 172°. Mischschmp.: mit 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan: 172°.

c) Ebenso verlief ein Ansatz, welcher mit denselben Mengenverhältnissen, jedoch bei 147° Härtungstemp. durchgeführt wurde.

9. Reaktion des Tribenzylamins VII mit 2,6-Xylenol.

a) 1,5 g Tribenzylamin VII wurden mit 3 g 2,6-Xylenol 1 Std. auf 130° erhitzt. Nach Wasserdampfdestillation wurde das Tribenzylamin VII unverändert zurückgewonnen.

b) 1 g VII und 2 g 2,6-Dimethylphenol wurden 3 Stdn. auf 147° erhitzt. Nach 75 Min. trat NH₃-Entwicklung auf. Der nach Wasserdampfdestillation gewonnene stickstoffhaltige braunrote Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Seine alkohol. Lösung wurde durch Zusatz von neutralem Eisen-III-chlorid braunrot gefärbt. Im Wasserdampfdestillat konnte kein p-tert.-Butylphenol nachgewiesen werden.

10. Reaktion des Dibenzylamins IV mit Phenylacetat.

0,5 g Dibenzylamin IV und 1 g Phenylacetat wurden 3 Stdn. bei 120° erwärmt, wobei keine NH₃-Entwicklung zu beobachten war. Im Verlauf von weiteren 1½ Stdn. wurde die Temp. auf 160° erhöht, doch trat gleichfalls keine NH₃-Entwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wurde mit Petroläther versetzt und das hierbei ausfallende Dibenzylamin IV aus 80%igem Sprit umkristallisiert.

11. Reaktion des Dibenzylamins IV mit Hexa.

0,5 g Dibenzylamin IV wurden mit 1 g Hexa $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 130° erwärmt. Nach 50 Min. trat NH_3 -Entwicklung auf. Der gelbbraune Rückstand wurde zur Entfernung des überschüssigen Hexa mehrfach mit Wasser verrieben und getrocknet. Die alkohol. Lösung der Verbindung färbte sich auf Zusatz von neutralem FeCl_3 dunkelrot. Eine Mol.-Gew.-Bestimmung in Naphthalin (nach *Fromm* und *Friedrich*) ergab den Wert von 619.

12. Reaktion des p-tert.-Butylphenols mit Hexa.

11,5 g p-tert.-Butylphenol und 3,7 g Hexa wurden $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 98° erhitzt, mit Wasser angerieben und wasserdampfdestilliert. Der Rückstand ergab nach Anreiben mit Petroläther oder wenig Ligroin und Umkristallisieren aus Benzol, Methylcyclohexan, 80%igem wäßr. Alkohol bzw. Alkohol Platten mit einem Schmp. von 163° . Mischschmp. mit nach Punkt 2 dargestelltem Addukt V: 163° . Die Ausbeuten an Additionsverbindung V betragen bis zu 60% (bezogen auf das eingesetzte Phenol).

13. Acetat VIII des Tribenzylamins VII.

3 g Tribenzylamin VII wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfr. Natriumacetat $2\frac{1}{2}$ Stdn. am Wasserbad erhitzt und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Nach 24 Stdn. erstarrte das anfangs ölig ausgeschiedene Reaktionsprodukt kristallin. Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurden Plättchen mit einem Schmp. von 166° erhalten.

$\text{C}_{39}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{N}$. Ber. N 2,22, CH_3CO 20,52. Gef. N 2,11, CH_3CO 20,67.

14. Verseifung des Acetats VIII: Tribenzylamin VII.

0,5 g Acetat VIII wurden in 15 ccm 3%iger methylalkohol. KOH 20 Min. am Wasserbad erhitzt, mit Wasser versetzt und mit CO_2 neutralisiert. Der kristalline Niederschlag wurde mehrfach aus Benzol bzw. wäßr. Alkohol umkristallisiert und zeigte einen Schmp. von 172° . Mischschmp. mit einem nach Punkt 3 erhaltenen Tribenzylamin VII: 172° .