

## Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XXVI. Mitteilung:  
Über lineare und cyclische Mehrkernmethylenphenole.

Von

A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie und K. Hössinger.

Mitbearbeitet von G. Hoffmann und P. Weber v. Ostwalden.

Mikroanalysen: E. Wiesenberger, M. Sobotka und R. Kretz.

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

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Die grundlegende Arbeit *M. Koebners*<sup>1</sup> über den Aufbau der Phenoplaste klärte die Struktur der Novolake weitgehend auf. Die später von anderen Forschern bestätigten<sup>2</sup> Ergebnisse seiner Untersuchungen führten zur Auffassung, daß die Novolake Gemische von Verbindungen (IV), bestehend aus durch Methylenbrücken verknüpften Phenolkernen sind. *Koebner* ist es auch gelungen, einheitliche Vertreter dieser Körperklasse darzustellen, und zwar gelangte er vom p-Kresoldialkohol ausgehend bis zu einer Pentakernverbindung. Später hat auch *E. Ziegler*<sup>3</sup> durch Umsetzung von Phenolpseudo-halogeniden mit Phenolen verschiedene Mehrkernverbindungen aufgebaut, jedoch sind systematische Versuche, die Glieder einer homologen Reihe dieser Gruppe möglichst vollständig zu erfassen und die Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften zu ermitteln, unseres Wissens nicht mehr unternommen worden.

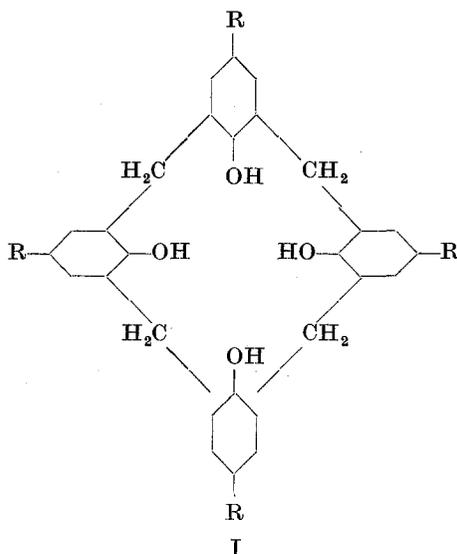
Zwei Gründe veranlaßten uns Versuche dieser Art durchzuführen: Zunächst schien uns die von *Koebner* benützte Ausgangssubstanz wenig geeignet

<sup>1</sup> *Angew. Chem.* **46**, 251 (1933).

<sup>2</sup> *A. Wanscheidt*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 1900 (1936). — *N. J. L. Megson* und Mitarbeiter, *J. Soc. Chem. Industry* **49**, 251 (1930); **52**, 418, 420 (1933); **58**, 131 (1939); *Trans. Far. Soc.* **32**, 336 (1936).

<sup>3</sup> *Mh. Chem.* **78**, 334 (1947); **79**, 142 (1948); *Österr. Chem.-Ztg.* **49**, 92 (1948).

für die Zwecke von Forschungen der oben genannten Art, da p-Kresol z. T. Harze liefert, die schlechte Löslichkeit aufweisen; andererseits wurden wir durch die von Zinke<sup>4</sup> und seinen Mitarbeitern isolierten cyclischen Mehrkern-methylenphenolverbindungen (I) angeregt, systematisch das Studium einer homologen Reihe von linear gebauten Modellen aufzugreifen.



I

a: R =  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$   
 b: R =  $-\text{C}_6\text{H}_5$   
 c: R =  $-\text{C}_6\text{H}_{11}$

d: R =  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$   
 e: R =  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
 f: R =  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Die vermutlich cyclisch gebauten Härtingsprodukte entstehen, wie schon mehrfach beschrieben, beim Erhitzen von alkalihaltigen Resolen oder Phenolalkoholen in Leinöl oder inerten Lösungsmitteln. Sie sind sehr kristallisationsfreudig, jedoch in organischen Mitteln im allgemeinen schwerlöslich und schmelzen bei Temp. über 300° bzw. zersetzen sich ohne zu schmelzen allmählich bei noch höheren Temp. Auch J. B. Niederl<sup>5</sup> schreibt den von ihm durch saure Kondensation aus Resorcin und Acetaldehyd bzw. höheren Aldehyden erhaltenen Produkten die Struktur von cyclischen Mehrkernverbindungen zu. Die Richtigkeit dieser Strukturauffassung ist aber bisher nicht erwiesen worden; alle unsere Versuche dieser Richtung brachten kein eindeutiges Ergebnis. Lediglich die Struktur eines cyclischen Mehrkernäthers, den Euler<sup>6</sup> und seine Mitarbeiter isolierten, kann als einwandfrei gesichert gelten. Um nun wenigstens einen indirekten Beweis für die cyclische Struktur dieser Mehrkernverbindungen zu erhalten, wollten wir die Möglichkeit eines Vergleiches ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens mit jenen von Mehrkernverbindungen schaffen, deren linearer Bau einwandfrei feststeht.

Als Modellsubstanz wählten wir das p-tert. Butylphenol, denn einerseits wurde ausgehend von dieser Verbindung die erste cyclische Mehrkern-

<sup>4</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 264 (1944).

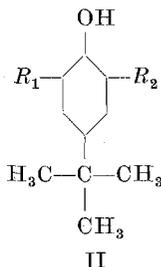
<sup>5</sup> J. Amer. chem. Soc. 62, 2512 (1936).

<sup>6</sup> Ark. Kem., Mineral. Geol. 14B, Nr. 30 (1941); Chem. Zbl. 1941 II, 273.

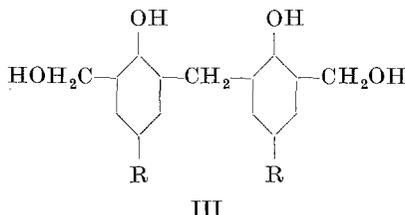
verbindung<sup>4</sup> gefunden, andererseits war zu erwarten, daß Mehrkernverbindungen dieses Phenols gute Löslichkeitseigenschaften aufweisen würden. Härtungsprodukte des p-tert. Butylphenoldialkohols haben sich ja als Modellsubstanzen sehr bewährt<sup>7</sup>. Der Härtungsvorgang wurde mit diesem Resolmodell eingehend studiert und der Versuch unternommen, einige der dabei auftretenden Reaktionsprodukte quantitativ zu erfassen. Von den erhaltenen Harzen wurde sowohl das Molekulargewicht bestimmt, wie auch durch Viskositätsmessungen der lineare Bau der Harze des Härtungstemperaturbereiches von 125 bis 160° erwiesen.

Für die Darstellung einheitlicher linearer Mehrkernverbindungen vom Typus IV kommen zwei Wege in Frage. Der eine besteht in der Umsetzung von Ein- bzw. Zweikernphenoldialkoholen (IIa, III) unter dem Einfluß von Salzsäure mit Phenolen bzw. eindeutig definierten Mehrkernverbindungen IV. Der andere, von *E. Ziegler*<sup>3</sup> angegebene, im Prinzip gleiche Weg, geht von den Phenolpseudohalogeniden der Alkohole IIa und III aus und führt durch Umsetzung dieser mit Phenolen bzw. Mehrkernverbindungen zum Ziel.

Die Zwei- und die Dreikernverbindung (IVa, IVb) ließen sich aus dem Rohprodukt der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von p-tert. Butylphenol und Formalin gewinnen. Das durch Wasserdampfdestillation vom unveränderten p-tert. Butylphenol befreite Reaktionsprodukt wurde zunächst der Vakuumdestillation unterworfen und aus dem Destillat die Zweikernverbindung durch Umkristallisieren aus Äther-Wundbenzin erhalten. Erhitzt man vor dieser Aufarbeitung die Reaktionsmasse auf 250°, so läßt sich aus ihr die Dreikernverbindung isolieren, die andererseits auch durch Kondensation von IIa oder dessen Pseudochlorid mit p-tert. Butylphenol darstellbar ist. Die Gewinnung der vier- und höher-kernigen Verbindungen (IVc bis IVg) versuchten wir zunächst auf dem zweiten der oben angeführten Wege; wir konnten auch durch Umsetzung des Pseudochlorids von III mit p-tert. Butylphenol die Vierkernverbindung IVc erhalten.



a:  $R_1 = R_2 = -CH_2OH$   
 b:  $R_1 = H$ ;  $R_2 = -CH_2OH$

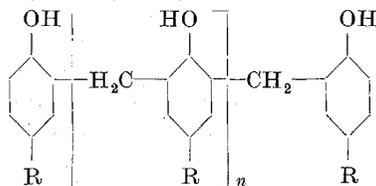


$R = -C(CH_3)_3$

Zur Gewinnung der höher-kernigen Verbindungen erwies sich jedoch

<sup>7</sup> *A. Zinke* und *E. Ziegler*, *Mh. Chem.* 78, 317 (1947).

dieses Verfahren als nicht vorteilhaft. Deshalb setzten wir, wie im experimentellen Teil näher beschrieben wird, den p-tert. Butylphenoldialkohol IIa bzw. den Zweikerndialkohol III mit p-tert. Butylphenol bzw. der Zweikern- IVa oder der Dreikernverbindung IVb um. Auf diese Weise gelang die Darstellung der aus fünf, sechs, sieben und acht Phenolkernen bestehenden Verbindungen IVd bis IVg.



IV

a:  $n = 0$   
 b:  $n = 1$   
 c:  $n = 2$   
 d:  $n = 3$

e:  $n = 4$   
 f:  $n = 5$   
 g:  $n = 6$

R =  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Die Kristallisationsneigung sinkt von der Zweikern- zur Achtkernverbindung. Erstere kristallisiert in Plättchen (Abb. 1), die Dreikernverbindung

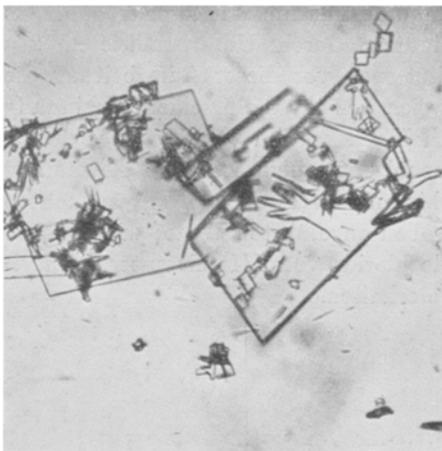


Abb. 1. (Verbindung IV a.)

in prismatischen Stäbchen, die höheren in zunehmend kleiner und feiner werdenden Nadeln (Abb. 2 und 3), die im polarisierten Lichte nur geringe Aufhellung geben.

Selbst die schon reinen Substanzen IVd bis IVg scheiden sich aus ihren Lösungen in einem Gemisch von Äther-Ligroin, in Toluol u. ä. zunächst gallertig ab. Eine Kristallisation dieser Verbindungen ist nur durch mehrtägiges Stehen dieser Gallerten im Trockenschrank bei einer Temp. von  $50^\circ$  zu erreichen. Die Substanz IVc hingegen geht schon

bei längerem Verweilen ihrer Lösungen bei Zimmertemp. in Kristalle über. Die Ursache des gallertigen Abscheidens können einerseits Quellungserscheinungen sein, andererseits mag vielleicht die Behinderung der Molekülbeweglichkeit durch den räumlichen Bau eine Rolle spielen<sup>8</sup>. Mit Eisenchlorid geben sie *keine* Farbreaktionen.

<sup>8</sup> Siehe N. J. L. Megson, J. Soc. Chem. Industry **67**, 155 (1948).

Als Nebenprodukte der Darstellung der höherkernigen Substanzen wurden auch geringe Mengen sauerstoffreicherer Verbindungen erhalten. Vielleicht handelt es sich um Produkte, die Ätherbrücken besitzen<sup>9</sup>; wegen des Fehlens einer Eisenchloridreaktion ist das Vorhandensein von Methylolgruppen auszuschließen.

Die bei den viskosimetrischen Untersuchungen erhaltenen Werte stimmen mit der Annahme eines linearen Baues dieser Verbindungen (IV b bis IV g) gut überein. Die Bestimmungen wurden in Dioxan bei einer Temp. von  $20^\circ \pm 0,1^\circ$  mit dem *Ostwaldschen* Viskosimeter durchgeführt. Es wurden 0,05 grundmolare Lösungen verwendet, da diese, wie *Ziegler* und Mitarbeiter<sup>10</sup> zeigten, den Forderungen des Viskositätsgesetzes von *Staudinger* gerecht werden. Nach *Staudinger*<sup>11</sup> errechnet sich für die Kettenverbindung mit dem Grundmolekül IV n der Gliederzahl 4 eine  $K_m$ -Konstante von  $8,4 \times 10^{-4}$ ; die erhaltenen Werte nähern sich dieser Zahl. Wie Abb. 4 zeigt, steigt das  $\eta_{\text{spez}}$  in Übereinstimmung mit dem *Staudingerschen* Viskositätsgesetz linear an. Die Viskosität der Lösungen nimmt von der Dreikernverbindung zur Achtkernverbindung zu.

Leider ist infolge der Schwerlöslichkeit der cyclischen Mehrkernverbindungen keine Möglichkeit gegeben, bei diesen viskosimetrische Messungen durchzuführen. Hingegen zeigt das Verhalten

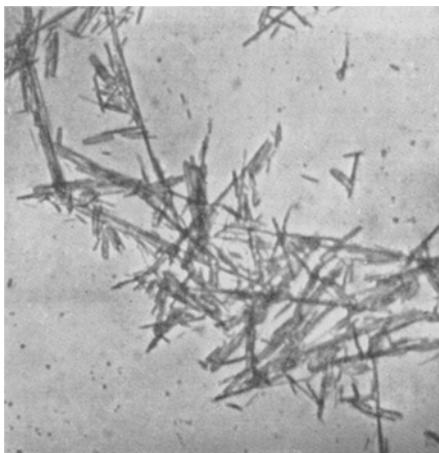


Abb. 2. (Verbindung IV d.)

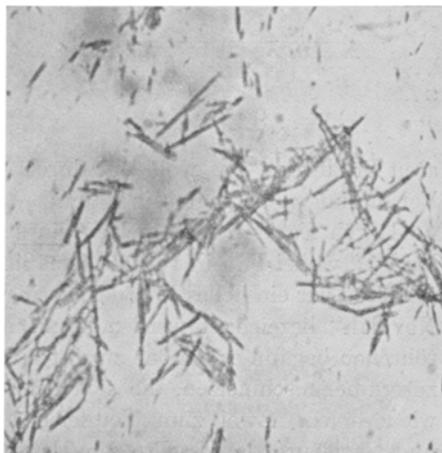


Abb. 3. (Verbindung IV f.)

<sup>9</sup> Siehe *R. Wegler*, *Angew. Chem.* **60**, 88 (1948); *Chem. Ber.* **82**, 327 (1949).

<sup>10</sup> *Mh. Chem.* **78**, 325 (1947).

<sup>11</sup> Siehe *Staudinger*, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Berlin 1932, S. 73.

der Vertreter der beiden Verbindungstypen beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen große Verschiedenheiten. Wie schon oben erwähnt, geben die cyclischen Mehrkernverbindungen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte, die über  $300^{\circ}$  liegen. Hingegen schmelzen bzw. zersetzen sich die linearen Verbindungen bei wesentlich tieferen Temp., was aus Abb. 5 zu ersehen ist. Im Zusammenhang mit der eingangs dargelegten Problemstellung ist ein Vergleich der linearen Vierkernverbindung IVc mit der cyclisch gebauten Ia besonders interessant. Die Molekulargewichte der beiden

Verbindungen sind fast gleich groß. Der Schmelzpunkt der letzteren liegt aber wesentlich höher als der des line-

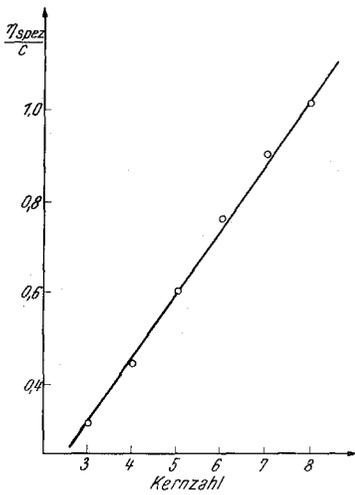


Abb. 4.

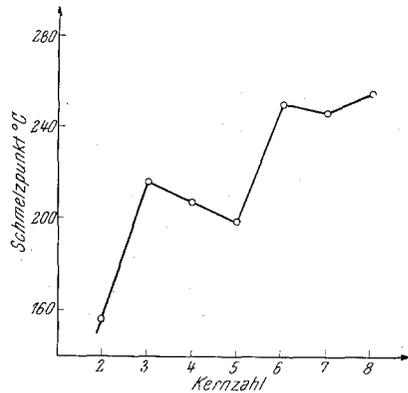


Abb. 5.

aren Produktes, was wohl nur durch einen verschiedenen Bau der beiden Verbindungen bedingt sein kann.

Durch Zusammenschmelzen eines Gemisches der Verbindungen IVa bis IVf, wobei IVa in verhältnismäßig größerer Menge zugegeben wurde, erhielten wir ein helles, sprödes, springhartes Harz, das als „synthetischer Novolak“ bezeichnet werden kann. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen begann es bei  $65^{\circ}$  zu sintern, bei  $90^{\circ}$  zu einer trüben Flüssigkeit zusammenzuschmelzen, die sich bei  $132^{\circ}$  klärte; der Vorgang läßt sich wiederholen. Zwei zum Vergleich aus p-tert. Butylphenol, Formalin und Salzsäure dargestellte Novolake zeigten ähnliches Verhalten. Wir verglichen auch die Viskosität des synthetischen Produktes mit der dieser Harze und dehnten diese Versuche auch auf Fraktionen der beiden Novolake aus. Die erhaltenen Daten sind im experimentellen Teil zu finden. Aus ihnen geht ziemlich eindeutig hervor, daß die beiden Novolake wohl hauptsächlich niedermolekulare Verbindungen enthalten. Diese Auffassung wurde auch durch Molekulargewichtsbestimmungen erhärtet und steht in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen anderer

Forscher<sup>12</sup>. Zur Gruppe der Novolake gehört auch das unter dem Namen „Beckazit 2000“ bekannte Terpen-Phenolharz, dessen mittleres Molekulargewicht nicht höher als etwa 500 ist.

Die beiden oben beschriebenen, unter Verwendung von Salzsäure dargestellten Novolake unterscheiden sich vom „synthetischen Produkt“ durch eine Gasblasenentwicklung beim Schmelzen im Röhrchen, sowie durch eine sehr deutliche Farbreaktion mit Eisenchlorid. Mit diesem Reagenz gibt letzteres keine Farbreaktion, die ersteren aber in alkohol. Lösung eine deutliche Grünfärbung. Dieses unterschiedliche Verhalten ist wohl darauf zurückzuführen, daß die beiden auf dem üblichen Wege durch saure Kondensation gewonnenen Novolake auch Methylol- und Ätherbrücken<sup>9</sup> enthalten.

Die als cyclische Verbindungen angesprochenen Härtingsprodukte wurden erstmalig, wie oben erwähnt, von *A. Zinke* und Mitarbeitern auf Grund einer Beobachtung *H. Hönel's* aus p-tert. Butylphenol dargestellt und näher untersucht. Die Schwerlöslichkeit in organischen Mitteln und die leichte Bildung von Molekülverbindungen mit chlorhaltigen Lösungsmitteln ließen bei dieser aus p-tert. Butylphenol gewonnenen Verbindung eine Molekulargewichtsbestimmung nicht zu. Um diese Lücke zu schließen und um zu sehen, ob auch Resole von anderen Phenolen beim Erhitzen in Leinöl bzw. inerten Lösungsmitteln in Gegenwart von Alkali cyclische Mehrkernverbindungen liefern, haben wir auch Resole vom p-Phenyl-, p-Cyclohexyl-, p-Benzyl-, p-Amyl- und p-Octylphenol für die Fortführung unserer Versuche benützt. Ein Teil der erhaltenen Resultate dieser Versuche wurde schon in einer kurzen Mitteilung und in zusammenfassenden Berichten<sup>13</sup> bekanntgegeben. Alle oben angeführten Phenole liefern auf die schon beschriebene Art kristallisierte Substanzen vom Typus der cyclischen Mehrkernphenole (Ib bis If). Hingegen gelang es uns nicht, aus Resolen des o-Kresols und des Thymols (beide Phenole enthalten je eine reaktive o- und p-Stelle) kristallisierte Härtingsprodukte dieser Art zu bekommen.

Die kristallisierten Verbindungen Ib bis If sind ebenfalls schwerlöslich und zeigen hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte. In ihrem Verhalten erinnern sie an die Resite. Die Schwerlöslichkeit und hohen Zersetzungspunkte sind ohne Zweifel auf ihre cyclische Struktur zurückzuführen. Man kann schließen, daß dieses Bauprinzip den Resiten zugrunde liegt. Die Tatsache, daß schon verhältnismäßig niedermolekulare Mehrkernverbindungen dieser Art Schwerlöslichkeit und Widerstands-

<sup>12</sup> *A. Wanscheidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1900 (1936).

<sup>13</sup> *A. Zinke*, *G. Zigeuner*, *K. Hössinger* und *G. Hoffmann*, Mh. Chem. **79**, 438 (1948). — *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wien. Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944). — *A. Zinke*, J. Appl. Chem. **1**, 257 (1951). — *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Fette und Seifen **52**, 588 (1950).

fähigkeit zeigen, stützt die schon von *K. Hultsch*<sup>14</sup> ausgesprochene Vermutung, daß auch die Resite nicht aus den vielfach angenommenen Riesenmolekülen bestehen.

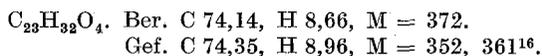
Vom cyclischen Vierkern aus Amylphenol (Ie) ließ sich ein schön kristallisiertes Acetat gewinnen. Die Löslichkeit der Verbindung aus dem Octylphenol (If) ist durch den großen aliphatischen Rest so erhöht, daß von ihr sowohl nach der Methode von *Rast* unter Verwendung von Kampfer, als auch nach der Methode von *Fromm* und *Friedrich*<sup>15</sup> in Naphthalin Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden konnten, deren Ergebnisse sehr gut mit dem berechneten Wert übereinstimmen. Damit ist wohl ohne Zweifel der Nachweis erbracht, daß die als cyclisch gebaut betrachteten Mehrkernverbindungen aus vier durch Methylenbrücken verknüpften Phenolbausteinen bestehen. Wenn auch bisher ein einwandfreier Nachweis ihrer cyclischen Struktur nicht erbracht werden konnte, so erscheint diese indirekt wohl dadurch bewiesen, daß sich die aus den gleichen Grundsubstanzen aufgebauten linearen Verbindungen in ihren Eigenschaften (Schmp., Zersp., Löslichkeit) wesentlich von den Vertretern der ersten Gruppe unterscheiden. Mit der cyclischen Struktur ist auch die Feststellung vereinbar, daß sich Ia nicht nur auf die schon früher beschriebene Art aus p-tert. Butylphenol gewinnen läßt, sie bildet sich auch, wie untenstehend gezeigt wird, unter gleichen Reaktionsbedingungen aus III, IIa, IIb, IVa und IVc.

Der eine von uns (*Zinke*) dankt herzlichst: Der Vianova-Kunsthharzfabrik, Wien-Werndorf, für die Förderung der Forschungen und Herrn Dr. *K. Hultsch*, Wiesbaden-Biebrich, für die Überlassung einiger Phenolpräparate.

### Experimenteller Teil.

#### 1. 2,2'-Dioxy-5,5'-ditert.-butyldiphenylmethandialkohol III.

4,5 g p-tert. Butylphenol wurden mit 6 ml 37,5%igen Formalin und 14 ml 10%iger Natronlauge 4 Tage bei 50° kondensiert. Nach dem Abkühlen der Lösung fiel ein gelbes, viskoses, klebriges Harz aus, das in wenig Aceton gelöst und mit verd. Essigsäure angesäuert wurde. Die ausgeschiedene, teils ölige, teils halb feste braune Masse wurde in Wasser gegossen, einige Male durchgewaschen und mit wenig Wundbenzin gut durchgeschüttelt, wobei das Lösungsmittel mehrmals erneuert wurde. Aus der Lösung schieden sich sechseckige Plättchen ab, die durch Umkristallisieren aus Äther-Wundbenzin gereinigt wurden. Schmp. 117 bis 118°; in Alkohol blaue Eisenchloridreaktion.



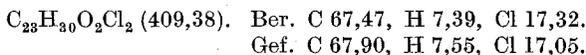
<sup>14</sup> Kunststoffe 41, 3 (1951).

<sup>15</sup> Angew. Chem. 39, 824 (1926).

<sup>16</sup> Alle Molekulargewichtsbestimmungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, nach *Fromm* und *Friedrich*<sup>15</sup> in Naphthalin durchgeführt.

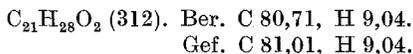
2. *Pseudochlorid aus III.*

In eine Lösung von 5 g III in 30 ml Äther wurde unter Eiskühlung HCl-Gas eingeleitet. Man trocknet mit Natriumsulfat, schüttelt zur Entfärbung mit etwas Tierkohle und dunstet i. Vak. ein. Nadeln aus Petroläther; Schmp. 144°.



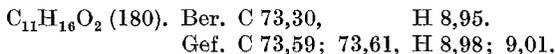
3. *2,2'-Dioxy-5,5'-ditert. butyldiphenylmethan IVa (Abb. 1).*

a) 15 g p-tert. Butylphenol, 1,3 ml 37,5%iges Formalin, 10 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure wurden 5 Stdn. unter Rühren am Wasserbad kondensiert. Das farblose Öl verwandelte sich allmählich in eine weiße, viskose Masse, die in der Kälte erstarrte. Durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Phenol befreit, lieferte die Vakuumdestillation bei 15 mm zwischen 190 bis 250° ein gelbliches Öl, das rasch erstarrte. Umkristallisation aus Äther-Wundbenzin gab rechteckige Platten oder schräge Prismen. Schmp. 156°.



b) 10 g p-tert. Butylphenol, 1,3 ml 37,5%iges Formalin, 3 ml konz. Salzsäure, 20 ml Wasser wurden im Bombenrohr 5 bis 10 Min. auf 210° erhitzt. Es entstand ein braunes Öl, das nach der Wasserdampfdestillation in eine weiße, harte Masse überging. Die durch Umkristallisieren erhaltenen Kristalle erwiesen sich durch Schmp. und Mischschmp. identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt.

c) *IVa durch Kondensation von 2-Oxy-5-tert. butylbenzylalkohol (IIb) mit p-tert. Butylphenol.* Zur Darstellung des Benzylalkohols IIb wurden 15 g p-tert. Butylphenol, 40 ml 12%ige Natronlauge, 12 ml 37,5%iges Formalin 4 Tage bei 50° kondensiert. Das mit wenig Wasser gewaschene, dann mit 10%iger Essigsäure neutralisierte Natriumsalz gab ein helles Öl, das mit Wasser geschüttelt, bei einigem Stehen in der Kälte kristallin erstarrte. Umkristallisation aus Wasser lieferte weiße Nadeln. Schmp. 91 bis 92°; grüne Eisenchloridreaktion.



3 g des so erhaltenen 2-Oxy-5-tert. butylbenzylalkohols (IIb) in 12 ml Alkohol wurden langsam zu einer auf dem Wasserbade kochenden Lösung von 6 g p-tert. Butylphenol in 25 ml Alkohol, 20 ml Wasser und 6 ml konz. Salzsäure zugetropft. Nach 5stünd. Kochen wurde das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Umkristallisieren aus Äther-Wundbenzin gab Kristalle, die sich durch Schmp. und Mischschmp. identisch erwiesen mit dem oben erhaltenen IVa.

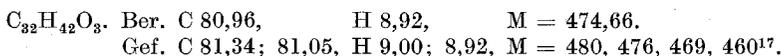
4. *Benzoat von IVa.*

0,5 g IVa wurden mit Benzoylchlorid und überschüssiger 10%iger Natronlauge geschüttelt. Das Rohprodukt wurde mit Aceton durchgeknetet, dann mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Aus Aceton Kristalle mit dem Schmp. 187°.



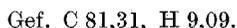
## 5. Dreikernverbindung IVb.

a) Zu einer kochenden Lösung von 7 g p-tert. Butylphenol, 20 ml Alkohol und 10 ml konz. Salzsäure wurden 3 g IIa, gelöst in 10 ml Alkohol, zuge-  
tropft. Nach 5stünd. Erhitzen wurde das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgeblasen, mit Petroläther-Wundbenzin angerieben, einige Zeit stehen  
gelassen und aus Äther-Wundbenzin oder wenig Benzol umkristallisiert; weiße Stäbchen Schmp. 216 bis 217°.



b) 10 g Pseudochlorid aus IIa wurden mit 60 g p-tert. Butylphenol gut  
verrieben und 3 Stdn. bei einer Badtemp. von 130 bis 140° erhitzt. Die hell-  
braune Schmelze wurde in Wasser gegossen, vom überschüssigen Phenol  
befreit und die zurückbleibende rotbraune Masse mit Petroläther angerieben.  
Umkristallisieren aus Äther-Wundbenzin lieferte Nadeln, die in ihren Eigen-  
schaften mit dem unter Punkt a) beschriebenen Produkt identisch waren.

c) 15 g p-tert. Butylphenol, 1,3 ml 37,5%iges Formalin, 10 ml Wasser,  
1 ml konz. Salzsäure wurden am kochenden Wasserbade 5 Stdn. kondensiert.  
Die wachsartige Masse wurde langsam auf 250° erhitzt, wobei eine rotbraune  
Schmelze entstand, die beim Erkalten ein durchsichtiges Harz gab. Um-  
kristallisieren aus Wundbenzin lieferte ebenfalls IV b.



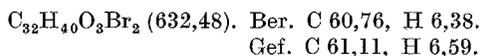
## 6. Acetat von IVb.

1 g IVb, 0,5 g entwässertes Natriumacetat, 7 ml Essigsäureanhydrid  
wurden 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Eingießen in Wasser  
schied sich ein helles Harz ab, das mit wenig Petroläther angerieben wurde.  
Aus Petroläther Stäbchen mit dem Schmp. 122°.



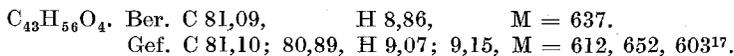
## 7. Dibromverbindung von IVb.

Zu 2,5 g der Dreikernverbindung IVb in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff  
wurde unter Kochen langsam eine 2%ige Lösung von Brom in  $\text{CCl}_4$  zuge-  
tropft; die intensiv rotgefärbte Lösung wurde i. Vak. eingedunstet. Umkristallisieren  
aus Wundbenzin gab weiße Nadeln. Schmp. 178° u. Zers.



## 8. Vierkernverbindung IVc.

a) 24 g p-tert. Butylphenol wurden in 50 ml Alkohol gelöst, mit 18 ml  
konz. Salzsäure versetzt und am kochenden Wasserbade tropfenweise 3,7 g III,  
gelöst in 25 ml Alkohol, zugegeben und das Reaktionsgemisch 11 Stdn. er-  
hitzt. Nach der Wasserdampfdestillation wurde das getrocknete Reaktions-  
produkt abwechselnd aus Benzol, Cyclohexan, Äther-Ligroin umkristallisiert;  
weiße Nadeln, Schmp. 206 bis 207°.

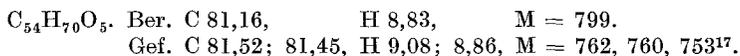


<sup>17</sup> In Dioxan.

b) 5 g Pseudochlorid aus III wurden mit 30 g trockenem p-tert. Butylphenol innig verrieben und 4 Stdn. erhitzt; Badtemp.: 130 bis 140°. Eingießen in Wasser, Abdampfen des überschüssigen p-tert. Butylphenols; Anreiben mit Petroläther-Wundbenzin sowie Umkristallisieren aus Äther-Ligroin gaben ebenfalls das unter Punkt a) erhaltene Produkt.

9. Fünfkernverbindung IVd (Abb. 2).

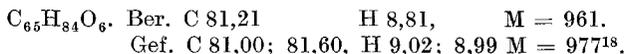
a) 12,5 g IVa in 130 ml Alkohol wurden mit 40 ml konz. Salzsäure versetzt und am siedenden Wasserbad 4,2 g IIa in 40 ml Alkohol zugetropft. Nach 20stünd. Kochen wurde etwas eingeengt und die in der Kälte ausfallende Verbindung nach dem Trocknen mit Benzol-n-Hexan (1 : 1) angerieben und aus Äther-Ligroin durch Stehenlassen bei 50° umkristallisiert; weiße Nadeln, Tauchschmp. 199 bis 201°.



b) 1 g Pseudochlorid von IIa wurde mit 3 g IVa innig verrieben und 3 Stdn. im Ölbad (140 bis 150°) kondensiert. Es resultierte eine sehr dunkelrotbraune Schmelze, die, wie unter Punkt a) aufgearbeitet wurde, aber erst nach sehr häufigem Umkristallisieren eine geringe Menge eines Produktes der unter a) beschriebenen Eigenschaften lieferte.

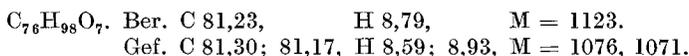
10. Sechskernverbindung IVe.

6,5 g IVa in 60 ml Alkohol und 15 ml konz. Salzsäure wurden mit 3,7 g III in 30 ml Alkohol 12 Stdn. gekocht und die nach dem teilweisen Eindunsten ausfallende Verbindung, wie unter 9a beschrieben, aufgearbeitet; weiße Nadeln, Tauchschmp. 250°.



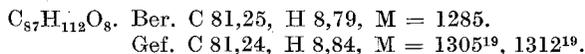
11. Siebenkernverbindung IVf (Abb. 3).

4 g IVb in 80 ml Alkohol, 15 ml konz. Salzsäure mit 1 g IIa in 20 ml Alkohol 15 Stdn. kondensiert. Aufarbeitung wie unter 9a); weiße Nadeln, Tauchschmp. 246 bis 247°.



12. Achtkernverbindung IVg.

9,5 g IVb in 150 ml Alkohol, 20 ml konz. Salzsäure wurden mit 3,7 g III in 30 ml Alkohol 25 Stdn. kondensiert. Aufarbeitung wie unter 9a); kleine weiße Nadeln, Tauchschmp. 253 bis 256°.



<sup>18</sup> Mittelwert aus 3 Bestimmungen.

<sup>19</sup> Mikrobestimmung nach *Rast* im Kampfer.

13. *Viskosimetrische Bestimmungen.*

Verbindung	IV b	IV c	IV d	IV e	IV f	IV g	Misch- produkt
Ber. Mol.-Gew.	475	637	799	961	1123	1285	466 <sup>20</sup>
$\eta_{\text{spez}} \times 10^2$	1,55	2,23	3,02	3,8	4,54	5,52	4,28
$\eta_{\text{spez}}/c; c = 0,05$	0,31	0,446	0,604	0,76	0,908	1,104	0,856
$K_m \times 10^4$	6,53	7,0	7,56	7,91	8,09	8,59	—

14. „*Synthetischer Novolak*“.

Die Verbindungen IVb bis IVf wurden unter Zusatz einer größeren Menge IVa zum Schmelzen erhitzt. Es wurde ein glasiges, durchsichtiges Harz erhalten, das gepulvert im Schmelzpunktröhrchen folgendes Verhalten zeigte: Nach schwachem Sintern bei 65°, das sich bei 76° wesentlich verstärkte, gab die Substanz bei 90° eine trübe Schmelze, die sich bei 132° klärte. Schmelzbereich<sup>21</sup>: 76 bis 132°. Mittlere Schmelztemp.: 104°.

15. *Novolak A aus p-tert. Butylphenol.*

15 g p-tert. Butylphenol, 6 ml Wasser, 3 ml konz. Salzsäure und 3 ml Formalin wurden 15 Stdn. am Wasserbade unter ständigem Rühren kondensiert. Die Reaktionsmasse wurde wasserdampfdestilliert und getrocknet. Ausbeute: 10,2 g eines noch schwach nach dem Ausgangsphenol riechenden Produktes. Es zeigt eine grüne Eisenchloridreaktion und entwickelt beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei der Schmelztemp. Gasblasen.

a) 5 g dieses Novolakes wurden in 20 ml Alkohol gelöst und mit 8 ml Wasser versetzt. Die so entstandene ölige Emulsion wurde absitzen gelassen und dekantiert: 0,5 g Fraktion A<sub>1</sub>, weiterer Zusatz von 10 ml Wasser gab 4,0 g Fraktion A<sub>2</sub>. Der Rest wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und gab 0,5 g der Fraktion A<sub>3</sub>.

Präparat	A <sub>gesamt</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
Schmelzbereich	132 bis 175°	150 bis 185°	138 bis 176°	80 bis 145°
Mittlere Schmelztemp.	154°	168°	157°	113°
Mol.-Gew.	404	421	—	—
c in g/l	8,094	8,088	8,094	8,11
$\eta_{\text{spez}} \times 10^2$	3,81	3,9	2,83	1,58
$\eta_{\text{spez}}/c \times 10^3$	4,71	4,82	3,5	1,95

b) Ein Teil des ursprünglichen Novolakes wurde schnell zum Schmelzen erhitzt. Das spröde durchsichtige Harz pulverisiert und fraktioniert: 2 g wurden in 10 ml Alkohol gelöst und mit 5 ml Wasser versetzt: 1,45 g Fraktion a<sub>1</sub>; hierauf Zusatz von 4 ml Wasser: 0,45 g der Fraktion a<sub>2</sub>; Restfraktion a<sub>3</sub>: 0,1 g (durch Eindunsten).

<sup>20</sup> Gefundener Wert.

<sup>21</sup> Der Bereich erstreckt sich vom starken Sintern bis zur Ausbildung einer klaren durchsichtigen Schmelze.

Präparat	a <sub>gesamt</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>
Schmelzbereich	120 bis 170°	120 bis 185°	94 bis 155°	70 bis 130°
Mittlere Schmelztemp.	145°	153°	125°	100°
Mol.-Gew.	378	—	—	216
c i.g/l	8,106	8,11	8,118	8,104
$\eta_{\text{spez}} \times 10^2$	3,45	3,05	2,79	1,86
$\eta_{\text{spez}}/c \times 10^3$	4,26	3,76	3,44	2,3

## 16. Novolak B aus p-tert. Butylphenol.

a) 30 g p-tert. Butylphenol, 10 ml Wasser, 5 ml konz. Salzsäure, 7 ml Formalin wurden 18 Stdn. kondensiert. Aufarbeitung wie unter 15; Fraktionierung: 5 g Substanz gelöst in 20 ml Alkohol; Zugabe von 8 ml Wasser: 3,0 g Fraktion B<sub>1</sub>; weitere Zugabe von 10 ml Wasser 1,9 g Fraktion B<sub>2</sub>; 0,1 g Restfraktion B<sub>3</sub> (durch Eindunsten).

Präparat	B <sub>gesamt</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>
Schmelzbereich	125 bis 181°	125 bis 189°	110 bis 173°	70 bis 185°
Mittlere Schmelztemp.	153°	157°	142°	128°
c in g/l	8,128	8,118	8,104	8,088
$\eta_{\text{spez}} \times 10^2$	3,7	3,78	3,35	2,12
$\eta_{\text{spez}}/c \times 10^3$	4,55	4,66	4,13	2,62

b) Der Novolak B wurde zum Schmelzen gebracht; 5 g des wiedererstarten Produktes in 15 ml Alkohol gelöst und mit 6 ml Wasser gefällt: 3,2 g Fraktion b<sub>1</sub>; weiterer Zusatz von 5 ml Wasser: 1,6 g Fraktion b<sub>2</sub>; 0,2 g Restfraktion b<sub>3</sub> (durch Eindunsten).

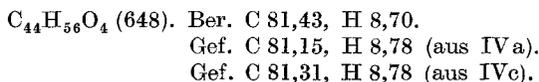
Präparat	b <sub>gesamt</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>
Schmelzbereich	135 bis 182°	125 bis 184°	100 bis 174°	75 bis 118°
Mittlere Schmelztemp.	159°	155°	137°	97°
c in g/l	8,11	8,11	8,104	8,114
$\eta_{\text{spez}} \times 10^2$	3,43	3,38	2,93	1,94
$\eta_{\text{spez}}/c \times 10^3$	4,23	4,17	3,59	2,39

## 17. a) Cyclische Verbindung Ia aus IIa bzw. IIb bzw. III.

Man verreibt je 2 g der Verbindungen IIa bzw. IIb oder III mit einer geringen Menge Natronlauge oder etwa 0,05 g Natriumacetat, härtet durch Erwärmen auf 120° vor und erhitzt dann die gepulverte glasige Reaktionsmasse in etwa 10 g Leinöl oder Paraffinöl bis auf 220 bis 230°. Die Aufarbeitung erfolgt, wie seinerzeit angegeben<sup>4</sup>, durch Verdünnen mit Essigester oder Äther, Waschen der kristallinen Abscheidungen mit diesen Lösungsmitteln und Umkristallisieren aus Chloroform und Chlorbenzol-Alkohol. Die weißen Plättchen oder Stäbchen färben sich über 300° dunkel und zersetzen sich allmählich.

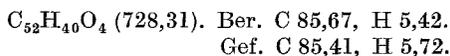
## b) Zur Darstellung der Verbindung Ia aus IVa bzw. IVc.

2 g von IVa bzw. IVc werden zunächst mit Formalinlösung und Natronlauge bei 50° 2 bis 7 Tage stehen gelassen, dann das durch schwaches Ansäuern mit verd. Essigsäure abgeschiedene und mit wenig Wasser nicht alkalifrei gewaschene Produkt durch Erhitzen auf 120° vorgehärtet und das so erhaltene Harz, wie unter a) beschrieben, mit Leinöl bzw. Paraffinöl erhitzt und aufgearbeitet. Die so erhaltene kristallisierte Verbindung ist identisch mit der unter a) beschriebenen.



## 18. Cyclische Verbindung Ib.

10 g p-Oxydiphenyl wurden in 26 ml 3n NaOH mit etwas Methylalkohol in Lösung gebracht, dann 15,3 ml 35%ige Formalinlösung zugefügt und das Reaktionsgemisch 48 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich rotbraun unter Abscheidung eines hellbraunen Niederschlages. Das mit stark verd. Salzsäure schwach angesäuerte und mit wenig Wasser gewaschene Produkt wird bei 130° vorgehärtet und dann wie früher mit der 3- bis 4fachen Menge Leinöl auf 220° erhitzt. Starkes Schäumen bei 170 bis 180°. Man verdünnt mit Äther, knetet die abgeschiedenen Kristalle mit angesäuertem Wasser durch, digeriert und wäscht mehrmals mit Aceton. Zur Reinigung extrahiert man den Rückstand mit Toluol und erhält so die Verbindung Ib in feinen weißen Nadelchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei 330 bis 360° bräunen, bei etwa 520 bis 540° stark dunkel färben, ohne zu schmelzen. In 10%iger NaOH sind sie in der Siedehitze auch nach Alkoholzusatz nicht löslich. Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, wenig löslich in diesen Mitteln auch in der Siedehitze. Einigermaßen löslich ist sie in heißem Nitrobenzol. Zur Analyse wurde sie mehrmals aus Toluol umkristallisiert.



## 19. Cyclische Verbindung Ic.

Aus p-Cyclohexylphenol erhält man nach der unter 18 angegebenen Vorschrift ein Reaktionsprodukt, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt werden kann. (0,13 g Ic in 110 ml Nitrobenzol.) Die Verbindung ist auch in siedendem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol kaum löslich. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnt sie sich bei 330° zu bräunen, sintert unter Dunkelbraunfärbung bei etwa 388°, wird bei 430° schwarzbraun und erweicht u. Zers.



## 20. Cyclische Verbindung Id.

Analog wie die vorhergehenden Verbindungen Ib, Ic, läßt sich auch aus dem nach *Th. Zincke*<sup>22</sup> gewonnenen p-Benzylphenol die cyclische Verbindung Id

<sup>22</sup> *Th. Zincke*, Liebigs Ann. Chem. **334**, 373 (1904).

darstellen. Durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zufügen von Alkohol oder Petroläther erhält man sie in langen weißen Nadeln, die in den tiefer siedenden Mitteln, wie Alkohol, Azeton, Äther, Ligroin und auch in Eisessig unlöslich sind, sich aber in Chloroform, heißem Benzol, Toluol und Nitrobenzol ziemlich lösen. Diese verhältnismäßig bessere Löslichkeit in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist offenbar durch das Vorhandensein der Benzylreste bedingt. Die reine Verbindung bräunt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen ab 300° und färbt sich ab 500 bis 540° ohne weitere sichtbare Veränderung stark dunkel.



### 21. Cyclische Verbindung Ie.

Auf analogem Wege läßt sich auch die Verbindung Ie gewinnen. Reaktionsansatz: 50 g reines p-tert. Amylphenol, 50 ml 3 n NaOH, 47 g 35%iges Formalin. Durch Erhitzen von 20 g wie oben vorgehärtetem Kondensationsprodukt mit 80 g Leinöl, Abscheiden mit Essigester, erhält man ein kristallisiertes Reaktionsprodukt, das man zur Reinigung mehrmals aus Benzol unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert. Weiße Plättchen, die sich bei etwa 280° dunkel färben und einen Tauchschmp. von 356° zeigen.

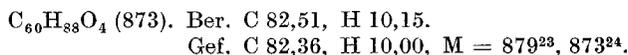


Durch 5stünd. Erhitzen von 2 g der reinen Verbindung Ie mit 60 g Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht zunächst eine dunkelrote Lösung, aus der die Acetylverbindung zum Teil schon in der Hitze ausfällt. Zur Reinigung kristallisiert man aus Dioxan unter Zusatz von Wasser um. Die Substanz zeigt einen Tauchschmp. von 320°.



### 22. Cyclische Verbindung If.

Auch diese Verbindung wurde, wie oben angegeben, gewonnen. Reaktionsansatz: 10 g Octylphenol, 10 ml 3 n NaOH, 9,7 g 35%ige Formalinlösung; Reaktionsmischung 45 Stdn. bei 50° stehen lassen, dann mit 25%iger Essigsäure zerlegen und ausgeschiedenes, wenig mit Wasser gewaschenes Öl bei 120° vorhärten. Das erhaltene Harz wie früher weiterverarbeiten und das Reaktionsprodukt mehrmals aus Benzol unter Zusatz von Alkohol umkristallisieren; weiße Nadeln; Tauchschmp. ungef. 333°. Die Löslichkeit dieser cyclischen Verbindung (If) ist besser als die der früher beschriebenen Ia bis Ie.



<sup>23</sup> Mittel aus 15 Bestimmungen nach *Fromm* und *Friedrich*.

<sup>24</sup> Mittel aus zwei Bestimmungen nach *Rast* in *Kampfer*.