

Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen

XXVII. Mitteilung: Versuche mit
p-Hydroxy-benzoessäureester-dialkoholen

Von

A. Zinke, R. Ott, E. Leggewie, Ahmed Hassanein und G. Zankl

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingelangt am 1. Juni 1956)

Mono- und Di-hydroxymethyl-Verbindungen von p-Hydroxy-benzoessäureestern wurden dargestellt, in die entsprechenden Chlor- und Phenylamino-methyl-Derivate verwandelt, ihr Verhalten bei der Härtung studiert, die Harze zur Harzsäure verseift und deren Wiederveresterbarkeit gezeigt.

Eine im letzten Heft der Chemischen Berichte erschienene Arbeit von *W. Bengs* und *K. Friedrich*¹ veranlaßt uns, über einige noch nicht abgeschlossene Versuche mit Hydroxymethylverbindungen von p-Hydroxy-benzoessäureestern zu berichten, die wir im Rahmen und zur Ergänzung unserer Modellversuche über den Härtingsprozeß von Phenol-Formaldehyd-Harzen² ausführten. Die genannten Autoren versuchten durch Umsetzung von p-Hydroxy-benzoessäure bzw. ihrem Methylester mit Formaldehyd Methyloolverbindungen zu gewinnen. Es gelang ihnen jedoch nicht, die gesuchten Mono- bzw. Dimethylderivate zu erhalten. Wir haben schon vor mehreren Jahren (1951)³ mit Versuchen ähnlicher Art begonnen, die wir seit einiger Zeit wieder fortsetzen und über die wir nachstehend kurz berichten.

Da auch unsere Versuche mit der p-Hydroxy-benzoessäure (Ia) kein positives Resultat lieferten, kondensierten wir an Stelle der freien Säure

¹ Chem. Ber. **89**, 1208 (1956).

² XXVI. Mitteilung: *A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie* und *K. Hössinger*, Mh. Chem. **83**, 1213 (1952).

³ *E. Leggewie*, Inauguraldissertation Universität Graz (1953).

folgende ihrer Ester mit Formaldehyd und Lauge: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und Benzylester (Ib bis f). Die *Nipa Laboratories LTD.* London, Cardiff, stellten uns einige dieser Ausgangsstoffe zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Bei den Versuchen, den Methylester Ib mit Formaldehyd und Lauge zu kondensieren, konnten wir nur ein einziges Mal ein kristallisiertes Reaktionsprodukt erhalten; seine Analysenwerte deuten darauf hin, daß es die Dimethylolverbindung II sein dürfte. Die Monomethylolverbindung IVb ließ sich aber durch Verseifen des nach dem D. R. P. 113723 der *Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co.*⁴ aus dem Methylester Ib durch Kondensation mit Formaldehyd und Salzsäure erhaltenen Mono-pseudochlorids IIIb gewinnen.

Die Darstellung der Dimethylolverbindungen V aus den Estern Ic bis f gelang nach der Reaktion von *Lederer* und *Manasse*. Es sind gut kristallisierende Verbindungen, die beim Erhitzen in harzartige Produkte, beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in die entsprechenden Pseudochloride VI übergehen. Letztere sind leicht kristallisierbar, ihre Analysenwerte stimmen aber mit den berechneten Werten zum Teil nicht gut überein. Da ihre Umsetzung mit Anilin zu den Aminen VII führt, kann jedoch nicht daran gezweifelt werden, daß sie die Pseudochloride VI d bis f sind. Mit Benzylamin konnten kristallisierte Reaktionsprodukte nicht gefaßt werden.

Bei der thermischen Härtung der Dimethylolverbindungen Vd bis f wird bei Temperaturen bis etwa 160° unter Ausbildung von Ätherbrücken fast ausschließlich Wasser abgespalten. Daß die hierbei entstandenen Harze kettenförmig gebauten Verbindungen entsprechen, in denen die p-Hydroxy-benzoesäureester-Reste durch Methylenätherbrücken verknüpft sind, zeigen auch ihre Analysenwerte, die mit den berechneten gut übereinstimmen, sowie ihre Verseifung mit Chlorwasserstoff, die zu den Di-pseudochloriden VI führt. Formaldehyd wird auch bei höheren Temperaturen nur in geringer Menge frei. In Übereinstimmung mit den bei den Modellversuchen mit p-tert. Butylphenoldialkohol⁵ erhaltenen Resultaten steigen auch, wie Bestimmungen nach *Fromm* und *Friedrich* bei den Härtingsprodukten des p-Hydroxy-benzoesäurebenzylesterdialkohols ergeben haben, die Molekulargewichte zunächst bis zu einem Höchstwert von etwa 2400 an. Dieser Wert entspricht einer aus 8 bis 10 Ringgliedern aufgebauten Kette der Formel IX. Bei Temperaturen über 180° tritt offenbar ein Zerfall ein, das mittlere Molekulargewicht sinkt bei Harzen der Härtungstemperatur 230° auf etwa 1400 ab.

Als Esterharze der Formel IXd bis f sind die Härtingsprodukte

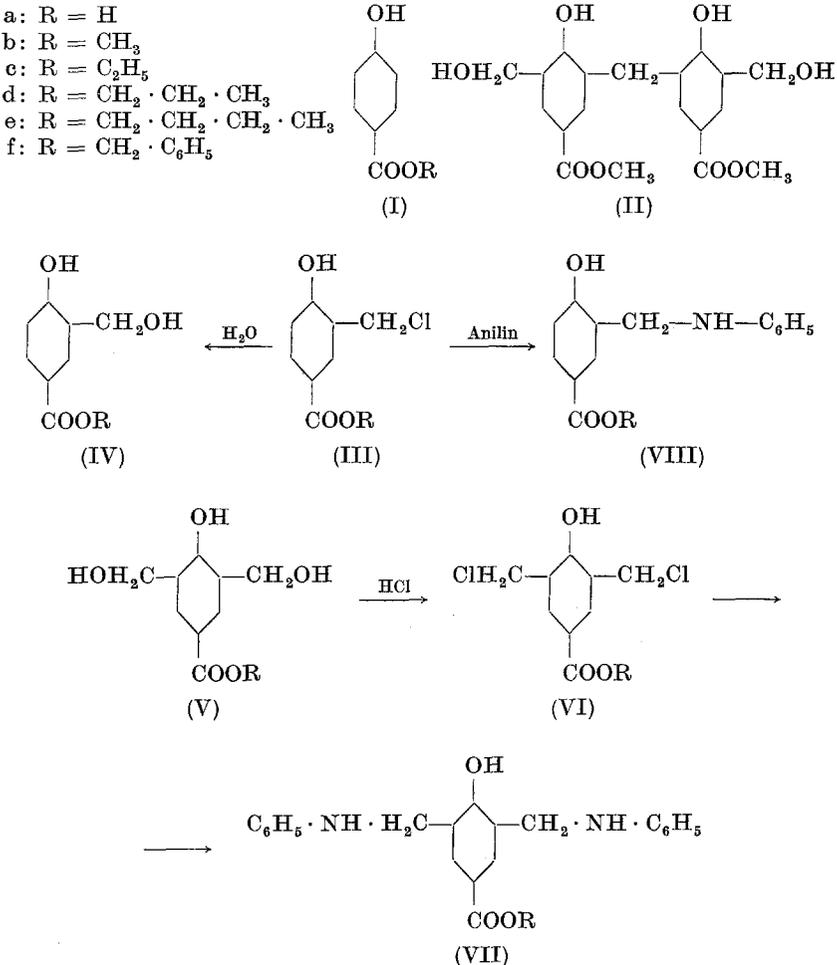
⁴ Chem. Zbl. 1900 II, 795; Friedländer 6, 136 (1900—1902).

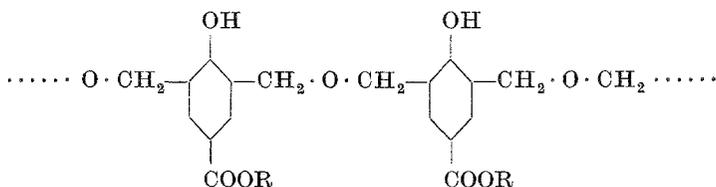
⁵ A. Zinke und E. Ziegler, Mh. Chem. 78, 317 (1948). — E. Ziegler und I. Hontschick, Mh. Chem. 78, 325 (1948).

durch methylalkoholische Kalilauge zur Harzsäure IXa verseifbar. Die Verseifungsprodukte sind in wäßriger Sodalösung löslich, ihre Analysenwerte entsprechen den für die Formel IXa berechneten Werten. Die Überführung dieser Harzsäure in den Methyl ester IXb gelingt durch Erhitzen mit Methanol unter Druck auf etwa 90 bis 110°.

Die Ergebnisse obiger Modellversuche stimmen mit den bei der Härtung p-alkylierter Phenoldialkohole erhaltenen Resultaten im wesentlichen überein. Die Versuche werden noch ausgebaut, über die weiteren Ergebnisse wird später ausführlicher berichtet werden.

Formelübersicht





(IX)

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: *M. Sobotka* und *R. Kretz*

Dialkohol des p-Hydroxybenzoesäureäthylesters Vc

5 g Ie wurden in 11 ml 12%iger kalter Natronlauge gelöst und mit 6 g 30%iger Formaldehydlösung 3 Tage bei 45° kondensiert. Nach dem Abkühlen wurde die gelbrötliche Lösung tropfenweise vorsichtig unter kräftigem Umschütteln mit 15%iger Essigsäure bis zum Neutralpunkt versetzt. Die entstandene Emulsion schied nach einiger Zeit ein gelbes Öl aus, das mehrmals mit Wasser gewaschen und noch 7 Stdn. mit Wasser stehen gelassen wurde. Dann schüttelt man mit einer Wasser-Äther-Mischung und dunstet die mit Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung im Vak. ab. Der schwach gelbe, etwas klebrige, nun aber in Äther schwer lösliche Rückstand wurde 3mal mit Äther ausgeschüttelt und die so erhaltene weiße Masse mehrfach aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 139°; in Alkohol, Essigester, Chloroform leicht, in Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff schwerer löslich; violette Eisen(III)-chloridreaktion.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (226,2). Ber. C 58,40, H 6,24, OC_2H_5 19,91.
Gef. C 58,77, H 6,29, OC_2H_5 19,07.

Dialkohol des p-Hydroxybenzoesäure-n-propyl- und n-butylesters Vd und Ve

Reaktionsansatz mit Id bzw. Ie wie oben, Kondensationsdauer bis zur beginnenden Orangegelbfärbung (3, meist 4 Tage; die Farbe des Kondensationsproduktes ist bedeutend heller als bei Vc). Das wie oben abgeschiedene, oft schon Kriställchen enthaltende Öl wurde häufig mit mehrmals erneuertem Wasser kräftig durchgeschüttelt, dann 1 bis 2 Tage mit Wasser stehen gelassen, wodurch es zu einer teils kristallisierten festen Masse erstarrte. Diese wurde im Vak. getrocknet, mit wenig Benzol angerieben und das so erhaltene kristalline Produkt abwechselnd aus viel Wasser und wenig Benzol oder Benzol-Petroläther umkristallisiert. Aus den beim Waschen abgegossenen Lösungen lassen sich durch Aussalzen mit Natriumchlorid weitere Mengen (etwa 30%) schon sehr reinen kristallisierten Dialkohols gewinnen. Gesamt- ausbeute etwa 3 g.

Dialkohol des n-Propylesters Vd: Farblose Nadeln, aus Benzol-Petroläther auch Plättchen, Schmp. 131 bis 132°. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff lösen kalt ziemlich, heiß gut; Wasser kalt etwas, heiß gut; Alkohol schon kalt sehr leicht.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (240,2). Ber. C 59,99, H 6,71. Gef. C 59,90, H 6,64.

Dialkohol des n-Butylesters Ve: Farblose Nadeln, Schmp. 102°. Löslichkeiten ähnlich wie bei Vd.

$C_{13}H_{18}O_5$ (254,3). Ber. C 61,40, H 7,14. Gef. C 61,48, H 7,38.

Dialkohol des p-Hydroxybenzoesäurebenzylesters Vf

Reaktionsansatz: 5 g Ester If in 30 g 30%iger Formalinlösung und 7,5 ml 12%iger Lauge gelöst. Reaktion und Aufarbeitung wie bei Ve und d. Die Waschlösungen enthalten jedoch wegen der geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser nur unbedeutende Mengen von Vf. Umkristallisieren abwechselnd aus Alkohol-Wasser oder sehr viel Wasser und Benzol-Wundbenzin. Farblose Nadeln, Schmp. 131°. Löslichkeiten ähnlich wie bei Vd; bläulich-violette Fe(III)-chloridreaktion.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288,3). Ber. C 66,66, H 5,59. Gef. C 66,56, H 5,67.

Kondensationsprodukt des p-Hydroxy-benzoesäure-methylesters (II?)

8 g Methylester Ib wurden mit 15 ml 13%iger Natronlauge und 8 ml 30%iger Formaldehydlösung 3 Tage bei 47° kondensiert, wobei die Lösung kräftig rot wird. Das beim Neutralisieren abgeschiedene orange gefärbte Öl löst sich beim Schütteln mit der Äther-Wasser-Mischung nicht vollständig, es bleibt ein rotes Harz zurück. Man dunstet die getrocknete Ätherlösung im Vak. ein und kristallisiert den gelben Rückstand aus Benzol um. Blaßgelbe Nadeln, die durch Natronlauge oder Ammoniak intensiv gelb gefärbt werden.

$C_{19}H_{20}O_8$? (376,4). Ber. C 60,64, H 5,35. Gef. C 61,30, H 5,73.

Monopseudochlorid des p-Hydroxy-benzoesäure-methyl- bzw. n-propylesters IIIb bzw. III d

In die Suspension von 1 g feingepulvertem Ester Ib bzw. Id in einer Mischung von 2,12 g bzw. 4 g 36%igem Formalin und 10 g 37%iger Salzsäure wurde etwa $1\frac{1}{4}$ bis 2 Stdn. trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das kristallisierte Reaktionsprodukt wurde im Luftstrom getrocknet und mehrfach aus Benzol-Wundbenzin umkristallisiert.

IIIb. Weiße Nadeln, Schmp. 146°.

$C_9H_9O_3Cl$ (200,6). Ber. C 53,88, H 4,52. Gef. C 53,99, H 4,78.

III d. Weiße Nadeln, Schmp. 124°.

$C_{11}H_{13}O_3Cl$ (228,7). Ber. C 57,77, H 5,73. Gef. C 58,16, H 5,61.

Monoalkohol des p-Hydroxy-benzoesäure-methylesters IV b

Das Pseudochlorid IIIb wurde mit Wasser gekocht, bis es sich vollständig löste. Aus der filtrierten erkalteten Lösung schied sich der Monoalkohol IV b in langen farblosen Nadeln ab. Zur Analyse wurde aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 148°.

$C_9H_{10}O_4$ (182,2). Ber. C 59,34, H 5,53. Gef. C 59,16, H 5,73.

Dipseudochlorid des p-Hydroxy-benzoesäure-propyl-, -butyl- und -benzylesters VI d, e und f

a) *Darstellung in konz. Salzsäure*: In die Suspension von 1 g Dialkohol Vd bzw. Vf in 100 ml bei 0° gesättigter Salzsäure wurde unter Eiskühlung

6 bis 8 Stdn. ein trockener HCl-Strom eingeleitet. Nach 12stünd. Stehen wurde mehrmals aus Cyclohexan umkristallisiert.

Bei Vf schied sich aus dem Salzsäurefiltrat nach längerem Stehen eine kristallisierte, chlorhaltige Verbindung ab, die jedoch dem Schmp. und den Eigenschaften nach mit der anderen nicht identisch ist.

b) *In Benzol*: In eine Suspension von 1,5 g Dialkohol Vd bzw. Ve bzw. Vf in etwa 50 ml Benzol wurde unter Zufügen von $ZnCl_2$, Ausschluß von Feuchtigkeit und kräftigem Rühren (bei Vd und Ve 2 Stdn., bei Vf nur 40 Min.) ein trockener HCl-Strom eingeleitet, wobei die Substanzen nach etwa 15 bis 20 Min. in Lösung gehen. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit wurde bei Vd und Ve im Vak. stark eingengt und Wundbenzin zugefügt. Die hierdurch abgeschiedenen Kristalle wurden wiederholt aus Benzol-Wundbenzin umkristallisiert.

Bei Vf wurde das Benzol vollständig entfernt, der kristalline Rückstand mit Wundbenzin ausgezogen, wobei nur ein Teil in Lösung geht. Die durch Abdunsten des Wundbenzins erhaltenen Kristalle wurden mehrmals aus Wundbenzin umkristallisiert.

Der in Wundbenzin unlösliche Anteil ist kristallin und enthält Chlor, ist jedoch mit der durch Abdunsten erhaltenen Verbindung nicht identisch.

Bis-chlormethyl-p-hydroxy-benzoesäure-propylester VI d: Weiße Nadeln, Schmp. 125°.

$C_{12}H_{14}O_3Cl_2$ (277,2).	Ber. C 52,00,	H 5,10,	Cl 25,58.
nach a	Gef. C 52,97,	53,13,	H 5,50, 5,47.
nach b	Gef. C 52,68,	53,17,	H 5,29, 5,32, Cl 23,99.

Bis-chlormethyl-p-hydroxy-benzoesäure-butylester VI e: Weiße Plättchen, Schmp. 102°.

$C_{13}H_{16}O_3Cl_2$ (291,2).	Ber. C 53,62,	H 5,54,	Cl 24,35.
	Gef. C 53,80,	H 5,73,	Cl 24,03.

Bis-chlormethyl-p-hydroxy-benzoesäure-benzylester VI f: Weiße Nadeln, Schmp. 103°.

$C_{16}H_{14}O_3Cl_2$ (325,2).	Ber. C 59,09,	H 4,34,	Cl 21,81.
nach a	Gef. C 60,07,	59,93,	H 4,81, 4,77.
nach b	Gef. C 60,64,	H 4,86,	Cl 20,22, 20,79.

Phenylaminomethyl-p-hydroxy-benzoesäure-methylester VIII

1 g Chlormethyl-p-hydroxy-benzoesäure-methylester III wurde mit 5 ml frisch destilliertem Anilin am Wasserbad bis zur Orangerotfärbung (etwa 20 Min.) erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Äther versetzt und nach Istünd. Stehen das abgeschiedene Anilinhydrochlorid (0,63 g, fast theoret. Menge) abfiltriert, der Äther abgedunstet, der Rückstand mit 40 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die abgeschiedenen gelblichen Nadeln (1,2 g) wurden erst aus Äther-Petroläther und schließlich aus Cyclohexan umkristallisiert. Schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, Schmp. 99°; Äther, Alkohole, Benzol, Aceton, Essigester lösen schon kalt leicht, Cyclohexan kalt wenig, warm gut, Benzin, Petroläther wenig.

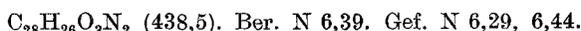
$C_{15}H_{15}O_3N$ (257,3).	Ber. N 5,44.	Gef. N 5,71.
-----------------------------	--------------	--------------

Bis-phenylaminomethyl-p-hydroxy-benzoessäure-n-propylester VII d

Reaktionsansatz: 0,9 g VI d, 5 ml Anilin; Reaktion und Aufarbeitung wie oben (Anilinhydrochlorid 0,81 g). Rohausbeute 0,96 g. Umkristallisiert aus Cyclohexan; schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, Schmp. 93 bis 94°. Löslichkeiten ähnlich wie oben.

*Bis-phenylaminomethyl-p-hydroxy-benzoessäure-benzylester VII f*

Reaktionsansatz: 0,6 g VI f, 5 ml Anilin, Reaktion und Aufarbeitung wie bei VIII (Anilinhydrochlorid 0,46 g), Rohprodukt 0,66 g, nach 2maligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, Schmp. 116°. Löslichkeiten ähnlich wie bei VIII.

*Härtung der Dialkohole V d bis f*

Versuchsordnung wie früher bei Zinke und Ziegler⁵ angegeben. Bei V d und V e entspricht der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 130 bis 135° nach etwa 2½ Stdn., bei V f nach etwa 3½ Stdn. 1 Mol Wasser pro Mol Dialkohol. Die laufende qualitative Prüfung auf Formaldehydabspaltung war stets negativ. Die erhaltenen Harze sind fast farblose, amorphe, glasartige Massen, die beim Zerreiben ein stark elektrisches Pulver geben. Mit Eisen(III)-chlorid zeigen sie keine Farbreaktionen mehr.

Härtungsprodukt IX d: $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4)_n$. Ber. C 64,85, H 6,35.
Gef. C 64,63, H 6,39.

Härtungsprodukt IX e: $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4)_n$. Ber. C 66,07, H 6,83.
Gef. C 66,02, H 7,01.

Härtungsprodukt IX f: $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4)_n$. Ber. C 71,10, H 5,22.
Gef. C 70,96, H 5,36.

Die Ergebnisse der Härtung bei verschiedenen Temperaturen zeigt nachfolgende Übersicht. 1 g Dialkohol V f wurde nacheinander je ½ Std. auf die angegebenen Temperaturen erhitzt, jeweils der Gewichtsverlust und jodometrisch der abgespaltene Formaldehyd bestimmt, das abgespaltene Wasser aus der Differenz ermittelt. Die Farbe des Harzes ist bei 135° durchsichtig rosa, bei 165° undurchsichtig gelbrosa, bei 200° dunkelrosa und schließlich dunkelbraun bei 230°.

Temp. °C	Zeit Std.	Jeweilige Summe der abgespaltenen Mole je Mol-Dialkohol		Gefundenes Mol.-Gew.
		H ₂ O	Formaldehyd	
135	½	0,834	0,001	1069
150	1	0,954	0,005	
165	1½	1,009	0,022	
180	2	1,109	0,034	2314, 2540
200	2½	1,229	0,047	
215	3	1,369	0,069	1400, 1415
230	3½	1,649	0,086	

Wie die erstgenannten Versuche zeigen, ist die Menge der Abspaltungsprodukte bei den einzelnen Temperaturstufen auch von der Dauer des Erhitzens abhängig.

Alkalische Verseifung der Harze IXe und IXf zur Harzsäure IXa

9 g feingepulvertes Harz wurde mit 550 g 5%iger methylalkohol. Lauge auf dem Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei es sich nach $\frac{1}{4}$ Std. vollständig löste. Neutralisieren mit verd. Salzsäure ergab einen gelatinösen, gelblichweißen Niederschlag, der nach gründlichem Waschen und Trocknen im Vak. sofort bzw. nach Umfällen aus Dioxan-Wundbenzin zur Analyse gebracht wurde. Rosastichig-weißes Pulver, erweicht ab 85° .

$(C_9H_8O_4)_n$. Ber. C 60,00, H 4,48.

IXa aus IXe. Gef. C 59,79, H 5,17.

IXa aus IXf. Gef. C 60,97, H 5,17.

Veresterung der Harzsäure IXa mit Methanol

0,2 g feingepulvertes Harz IXa wurden mit 10 ccm absol. Methanol im Bombenrohr $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 90 bis 110° erhitzt und das Reaktionsprodukt direkt zur Methoxylbestimmung verwendet; erweicht ab etwa 150° .

$(C_{10}H_{10}O_4)_n$. Ber. OCH_3 15,98. Gef. OCH_3 14,77.