

## Der Aufbau der Phenoplaste.

Von Dr. M. KOEBNER, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 10. März 1933.)

Mitteilung aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik Dr. F. Raschig G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

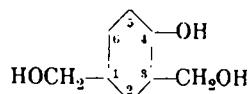
Während die technische Entwicklung der Phenoplaste seit ihrer epochalen, von *Baekeland* und *Lebach* auf empirischem Wege gemachten Erfindung im Jahre 1907 einen ungeahnten Umfang angenommen hat, war die wissenschaftliche Deutung der sich abspielenden chemischen Vorgänge bis vor kurzem unbefriedigend. Bei der chemischen Verbindung des Phenols mit Formaldehyd finden je nach den Bedingungen scheinbar mannigfaltige und komplizierte Reaktionen statt. Man begnügte sich, sie ohne Beweis mit Bezeichnungen wie „Polymerisation“, „Bildung resinophorer Gruppen“ und dergleichen abzutun<sup>1)</sup>. In Wirklichkeit sind die Vorgänge aber außerordentlich einfacher Natur. In zwei vorläufigen Mitteilungen (1) und (2) wurden schon vor drei Jahren bestimmte Ansichten über den Aufbau der Phenoplaste entwickelt, die aber zum Teil falsch verstanden wurden, zum Teil Widerspruch erregten, vielleicht, weil es bisher an reproduzierbaren, experimentellen Beweisen fehlte. Diese sollen nunmehr erbracht werden. Die zu beweisende Anschauung ist in dem unbeachtet gebliebenen D. R. P. 301 451 vom 31. Januar 1915 bereits angedeutet und etwas ausführlicher in einem etwa gleichzeitigen Brief an die Bad. Anilin- & Soda-Fabrik (1) mitgeteilt worden.

## Die empirisch gefundenen Vorgänge.

In neutraler Lösung gelnicht, ergeben 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Formaldehyd erst bei etwa 150° ein Harz, das auch bei hohen Temperaturen schmelzbar bleibt (Novolak).

In saurer Lösung, etwa durch Zusatz kleiner Mengen Mineralsäure, erhält man ein schmelzbar bleibendes Harz aus obiger Mischung schon unter 100°. Man kann aus solchem Harz mit großer Mühe wenig kristallisiertes Dioxydiphenylmethan isolieren. Da dieses bekanntlich in Form von drei Isomeren auftritt, so erklärt sich daraus die Schwierigkeit, Kristalle in größerer Menge zu erzielen. Mischt man 2 Mol. Phenol mit 2 oder mehr Mol. Formaldehyd und etwas Säure, dann erhält man ein unschmelzbares Harz, welches technisch unbrauchbar ist. In anderer Weise hergestellt, ist dieses Harz, von *Lebach* „Resit“ genannt, ein wertvolles Produkt, aber bisher rätselhaft durch seine besonderen Eigenschaften. Obgleich aus Phenol in einfacher, keineswegs besonders heftiger Reaktion entstanden, ist es dennoch merkwürdigweise in Natronlauge unlöslich. Die naheliegende Vermutung, daß die Hydroxylgruppen irgendwie blockiert werden, ist falsch und hat zu immer neuen irreführenden Hypothesen bezüglich der Konstitution geführt.

In alkalischer Lösung, etwa durch Zusatz von Natronlauge, erhält man unterhalb 60° aus 2 Mol. Phenol und 2 Mol. Formaldehyd etwa 1 Mol. des Phenoldialkohols 4.1<sup>1</sup>.3<sup>1</sup>-Trioxy-1.3-Dimethyl-benzol



während 1 Mol. Phenol zunächst unverändert bleibt. Dialkohole des Phenols, von denen die beiden möglichen

<sup>1)</sup> Die bisher aufgestellten Hypothesen für die Entstehung der Phenoplaste vgl. Literaturzitate 3 und 6.

Isomeren auch entstehen, aber bisher nicht isoliert werden konnten, bilden sich sogar dann, wenn man Phenol im Überschuß verwendet. Erhitzt man solche alkalischen Reaktionsprodukte, in denen Phenol und Formaldehyd im molekularen Verhältnis 1:1 oder 1:2 angewendet wurden, nach Entfernung des Wassers lange genug, dann erhält man, wenn auch weniger plötzlich als nach Zusatz von Säure, gleichfalls unschmelzbare, alkaliunlösliche Resite. Die Zwischenprodukte, d. h. die alkalischen Reaktionsprodukte, welche zwar noch in Alkali und Alkohol löslich und bei vorsichtigem und nicht zu langem Erhitzen schmelzbar sind, nannte *Lebach* „Resole“. Diese gehen aber bei längerem Erhitzen in Resite über.

Noch eine weitere Erscheinungsform dieser Harze sind die „Resitole“, das sind von *Baekeland* mit „Bakelite B“ benannte, teilweise unschmelzbare Harze, die eben, weil es Übergangsformen zwischen den Resolen und Resiten sind, in zahllosen Abstufungen möglich sind, aber keine große Rolle spielen.

Es war bisher unmöglich, die obige Fülle von Erscheinungsformen auf eine einfache Formel zu bringen.

Aussichtslos ist der Versuch, kristallisierbare Zwischenprodukte der Phenoplaste des Phenols zu isolieren, wenn man bedenkt, daß bereits die einfachsten Erstprodukte, die Dioxydiphenylmethane und die Dialkohole, in drei bzw. zwei Isomeren existenzfähig sind und in Wirklichkeit auch entstehen.

## Die Phenoplaste des Parakresols.

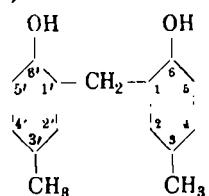
Während das Phenol an sich, da es mit Formaldehyd zahlreiche isomere Zwischenkörper bildet, ein zum Zwecke der Konstitutionsaufklärung untaugliches Studienobjekt ist, bietet sich glücklicherweise in dem Parakresol ein taugliches. Wenn man allerdings in der für die Herstellung eines Novolaks üblichen Weise etwa 1000 g p-Kresol mit 500 g 30%igem Formaldehyd und 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure kondensiert und dann das entstandene Harz von Wasser und überschüssigem p-Kresol befreit, dann erhält man einen Novolak, der sich von den Produkten aus anderen Phenolen nicht unterscheidet. An Hand untenstehender einfacher Versuche gelingt es aber, eine Reihe kristallisierter Körper herzustellen. Das erste ist ein Dimethyl-dioxydiphenylmethan, also ein Körper, entstanden aus 2 Mol. p-Kresol, verknüpft durch eine Methylenegruppe (Zweikernverbindung). Das zweite Glied besteht aus 3 Mol. p-Kresol und 2 Methylenegruppen (Dreikernverbindung) usf. Der Novolak aus p-Kresol ist also keine einheitliche Verbindung, sondern eine Mischung aus Verbindungen mit stets wachsendem Molekulargewicht.

Es fehlte bisher an Zeit, diese Mehrkernverbindungen genauer auf Regelmäßigkeiten bezüglich Viscosität und anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften zu untersuchen. Aber eine wichtige Tatsache ließ sich feststellen. In ihren Anfangsgliedern noch spielend in wäßriger Natronlauge löslich, werden die genannten Verbindungen mit wachsendem Molekulargewicht scheinbar immer schwerer löslich, und die Heptakernverbindung scheint unlöslich zu sein. In Wirklichkeit ist

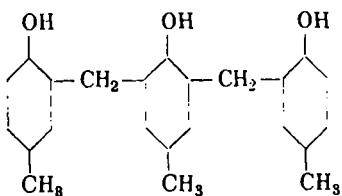
es das entstandene Natronsalz, das unlöslich ist. Damit erinnern diese Mehrkernverbindungen aus p-Kresol an die Resite aus Phenol, deren Unlöslichkeit in Natronlauge ja gerade die Ursache dafür war, daß immer neue Erklärungsversuche für die scheinbar eingetretene Blockierung der Hydroxylgruppen notwendig wurden. Nunmehr ergibt sich, daß die Hydroxylgruppen der Mehrkernverbindungen aus p-Kresol zwar unverändert sind, aber als blockiert erscheinen, weil die entstandenen Natronsalze in Wasser unlöslich sind. Die Phenoplaste des p-Kresols unterscheiden sich allerdings wieder dadurch von den Phenolresiten, daß sie im Gegensatz zu letzteren wenigstens in alkoholischer Natronlauge löslich sind.

**Versuch I** (11): 1000 g Parakresol und 250 g 30%iger Formaldehyd werden auf 50° erwärmt und dann mit 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure vermischt. Nach Abkühlung der stark reagierenden Mischung wird sie mit 1500 cm<sup>3</sup> Benzin vermischt. Während des Erkalts der Mischung kristallisieren etwa 100 g eines Körpers aus (Dreikernverbindung II, Fp. 215°), das abfiltriert Öl liefert nach Entfernung des Benzins, Wassers und Parakresols bei einer Vakuumdestillation etwa 150 g eines kristallisierten Körpers (Zweikernverbindung I), der bei 240° (15 mm) übergeht und bei 126° schmilzt. Der Blasenrückstand siedet bei so hoher Temperatur, daß er sich zersetzt, er besteht aber sicher aus einem Gemisch der weiter unten noch beschriebenen hochmolekularen Polykörpern.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben Zahlen, nach denen die Körper als 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (I) bzw. 4-Oxy-3.5-bis[6-oxy-3-methyl-benzyl]-toluol (II) zu deuten sind:



I. Zweikernverbindung.



II. Dreikernverbindung

I. 0,1140 Substanz (Fp. 126°): 0,3450 CO<sub>2</sub>, 0,144 H<sub>2</sub>O.  
0,4322 Substanz in 40,68 Phenol:  $\Delta = 0,34^\circ$ .

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber.: C 78,96; H 7,02; M 228.  
Gef.: C 78,94; H 7,02; M 228.

II. 0,174 Substanz (Fp. 215°): 0,529 CO<sub>2</sub>, 0,216 H<sub>2</sub>O.  
0,35 Substanz in 35,6 Phenol:  $\Delta = 0,21^\circ$ .

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber.: C 79,3; H 6,896; M 348.  
Gef.: C 79,32; H 6,9; M 342.

Formeln I und II ließen sich durch Herstellung verschiedener Derivate, deren Beschreibung hier zu weit führen würde, bestätigen.

#### Synthese von Verbindung II.

**Versuch II** (7): 168 g p-Kresol-Dialkohol (2.1'.3'-Trioxy.1.3.5-trimethylbenzol<sup>2)</sup> werden in 1000 g p-Kresol gelöst und mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure versetzt. Starke Selbsterwärmung. Nach dem Abkühlen gibt man 1000 cm<sup>3</sup> Benzin hinzu und saugt nach 24ständigem Stehen die fast reine Dreikernverbindung ab, die aus Eisessig umkristallisiert werden kann. Da die Ausbeute fast quantitativ ist, ist sie zugleich auch ein Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Formel.

Die Konstitutionsformel der Dreikernverbindung führte ganz von selbst zu der Frage, ob sich diese dreikernige Kette nicht beliebig und systematisch verlängern ließe, und in der Tat erhält man nach den folgenden Versuchen Körper mit immer längeren Ketten.

**Versuch III:** Tetrakörper. Eine Lösung aus 45,6 g 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan, 50 cm<sup>3</sup> Essigsäure, 12 cm<sup>3</sup> 30%iges Formaldehyd vermischt man bei 50° mit 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und erhitzt weiter auf dem Dampfbade. Es kristallisiert allmählich der Tetrakörper aus.

<sup>2)</sup> Beilstein, Bd. 6, S. 1127, Nr. 14.

**Versuch IV** (7): Die Pentakernverbindung wird in derselben Weise aus einer Lösung von 45,6 g Dikörper, 16,8 g p-Kresoldialkohol in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig durch Kondensation mit 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure hergestellt.

**Versuch V:** Die Hexakernverbindung wird durch Kondensation von 35 g Trikörper, gelöst in 275 cm<sup>3</sup> heißer Essigsäure und 5 cm<sup>3</sup> Formaldehyd mit 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure erhalten. Er fällt direkt aus.

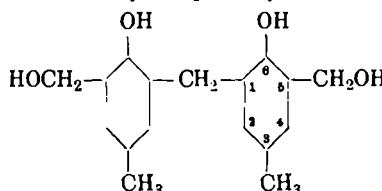
**Versuch VI:** Die Heptakernverbindung entsteht aus 35 g Trikörper, 8,4 g p-Kresoldialkohol, 300 cm<sup>3</sup> Eisessig durch Kondensation mit 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure.

**Versuch VII:** Ebenso können auch andere Phenole, z. B. Naphthole oder Kresole, mit p-Kresoldialkohol oder mit Formaldehyd zu Kettenkörpern kondensiert werden.

Einschränkend muß jedoch bemerkt werden, daß diese auf obige Weise hergestellten Tetra- bis Heptakörper nicht rein sind und sich auch nicht reinigen lassen, da die Reaktionen trotz Anwendung molekularer Mengen keineswegs einheitlich verlaufen.

Um so erwünschter war die Herstellung wenigstens einiger schmelzpunkt- und analysenreiner Mehrkernverbindungen. Dies gelang durch Herstellung der Dialkohole des Di- und Trikörpers und durch Kondensation derselben mit Parakresol bzw. Dikörper.

**Versuch VIII** (12): 5.5'-Bisoxymethyl-6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyldiphenylmethan.



Eine Lösung aus 23 g Dikörper, 25 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, 50 cm<sup>3</sup> 25%iger Natronlauge und 100 cm<sup>3</sup> 30%igem Formaldehyd läßt man 24 h stehen, verdünnt dann mit 1 l Wasser und säuert mit Essigsäure an. Die ausgefallenen Kristalle werden erst mit Athylacetat unter Trocknung mit geglühtem Natriumsulfat und dann mit N-Butanol umkristallisiert. Fp. 148,5°.

0,233 Substanz: 0,5805 CO<sub>2</sub>, 0,2787 H<sub>2</sub>O.

0,3202 Substanz in 20,4 Naphthalin:  $\Delta = 0,38^\circ$ .

0,4138 Substanz in 25,6 Phenol:  $\Delta = 0,42^\circ$ .

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 70,82; H 6,94.

Gef.: C 70,879; H 6,94.

M.G. Ber.: 288.

Gef.: 285 (in Naphthalin).

281 (in Phenol).

**Versuch IX** (12): Reiner Tetrakörper. Eine Lösung von 35 g Dialkohol der Dikernverbindung in 250 g p-Kresol wird mit 10 cm<sup>3</sup> alkoholischer Salzsäure ½ h auf 100° erwärmt und dann mit 600 cm<sup>3</sup> Methanol und 300 H<sub>2</sub>O versetzt. Kristalle werden aus Toluol umgelöst. Fp. 173°.

0,52 Substanz in 10,5 Campher:  $\Delta = 4,23^\circ$ .

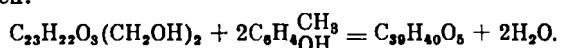
Mol.-Gew. Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>: 468.

Gef.: 465.

**Versuch X** (12): Dialkohol der Trikernverbindung. Eine Lösung aus 35 g Trikörper, 70 cm<sup>3</sup> Methanol, 40 cm<sup>3</sup> 12fach-n-Natronlauge und 200 cm<sup>3</sup> Formaldehyd scheidet in 24 h allmählich Kristalle ab, die abgesaugt und dann zur Entfernung des überschüssigen CH<sub>2</sub>O mit so viel NH<sub>3</sub> versetzt werden, bis dessen Geruch bleibend auftritt. In 3 l Wasser verteilt und mit Essigsäure angesäuert, werden Kristalle erhalten, die aus Aceton, Butanol und Chloroform umkristallisiert werden können. Diese Verbindung scheint in zwei Modifikationen aufzutreten, einer farblosen, die bei schnellem Erhitzen bei etwa 194° schmilzt und dabei in ein gelbliches unschmelzbares Pulver übergeht. Der gelbliche Körper kann aber durch Umlösen in Pyridin wieder in den farblosen übergeführt werden.

**Versuch XI** (12): Pentakernverbindung. Daß es sich bei dem Präparat aus Versuch 10 wirklich um die Dialkohole der Trikernverbindung handelt, geht aus folgender Versuchsanordnung hervor.

Eine Lösung von 4,08 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) des Körpers aus Versuch 10 in 30 g p-Kresol wird mit 10 cm<sup>3</sup> alkoholischer Salzsäure erhitzt und dann das überschüssige p-Kresol mit H<sub>2</sub>O-Dampf abgeblasen. Der getrocknete Rückstand wiegt 5,85 g und müßte stöchiometrisch nach folgender Gleichung 5,88 g ergeben:



**Versuch XII: Reine Pentakernverbindung.** Zu einer Lösung von 35 g p-Kresol-Dialkohol und 45 g Zweikernverbindung in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig gibt man 10 cm<sup>3</sup> alkoholische Salzsäure und kocht  $\frac{1}{2}$  h. Die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Kristalle werden dreimal mit heißem Methanol ausgekocht und dann aus Benzol umkristallisiert. Fp. 202—206°.

0,43 Substanz in 10,8 Campher:  $A = 2,78^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. für C<sub>39</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub>: 585.

Gef.: 572 (Campher).

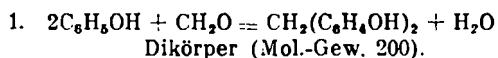
Die Vorschriften für die Herstellung weiterer Polykernverbindungen in reiner Form werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden.

### Die Novolake des Phenols.

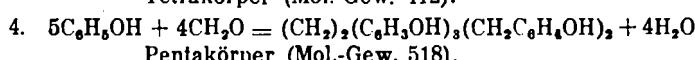
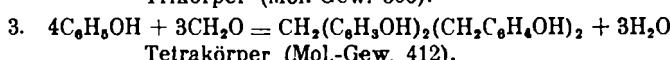
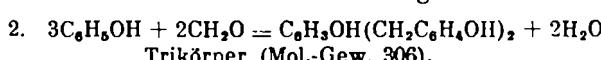
Aus den experimentellen Ergebnissen, welche das Studium der p-Kresol-Formaldehyd-Verbindungen zeigte, ergab sich bereits die berechtigte Vermutung, daß auch die Novolake des Phenols aus Mischungen sehr verschieden großer Moleküle bestehen. Insbesondere geht dies aus dem Versuch I hervor, in welchem neben dem isolierbaren Di- und Trikörper noch höhermolekulare Polykörper entstanden. *F. Pollak* und *Fr. Riesenfeld* haben sich bemüht zu zeigen (8), daß die Novolake einheitlicher Natur seien und daß das Novolakmolekül etwa aus 7 Phenol- und 6 Methylengruppen bestehe. Um das zu beweisen, lassen *P.* und *R.* etwa 10 Mol. Phenol und 8 Mol. Formaldehyd miteinander reagieren. Das überschüssige Phenol wird durch Leiten eines Luft- und Kohlensäurestroms durch das auf 200 bis 220° erhitzte Harz entfernt. Es wurde auf diese Weise nur etwa  $\frac{1}{2}$  Mol. Phenol abgetrennt, später aber durch Schütteln mit Wasser noch 1 bis 2 Mol. Phenol gefunden. Hieraus folgt indessen nicht, daß das Phenol, welches durch Schütteln mit Wasser aus dem Harz isoliert wurde, eigentlich chemisch gebunden war; es war in Wirklichkeit nur mechanisch beigemischt; zweitens enthalten die Novolake auch Dioxydiphenylmethane, die in Wasser nicht unbeträchtlich löslich sind, und auch diese waren daher bei dem angestellten Versuch zum Teil die Ursache des hohen Bromtiters.

Konstitutionsformeln, wie sie *P.* und *R.* vorschlagen, könnte man für die Phenoplaste des Phenols nur dann aufstellen, wenn es gelänge, kristallisierte, isolierbare Körper zu erzeugen, was aber aussichtslos scheint. Gegen die Ansicht von *P.* und *R.*, daß ein Novolak ein einheitlicher Körper aus 7 Mol. Phenol und 6 Mol. Formaldehyd sei, kann man theoretisch und experimentell folgendes einwenden:

Es gibt unzählige Phenol-Novolake mit stets wachsendem Mol.-Gewicht, je nach dem Verhältnis, in dem man Phenol und Formaldehyd zur Verbindung gebracht hat. Das Gemisch der drei isomeren Dioxydiphenylmethane ist bereits der Typus eines Novolaks mit dem kleinsten Mol.-Gewicht von 200. Man erhält ihn annähernd, wenn man ein g-Mol. Formaldehyd mit einem sehr großen Überschuß an Phenol kondensiert. Das überschüssige Phenol wird dann, sei es durch eine Vakuumdestillation oder durch Dampfdestillation, restlos entfernt. Nur bei Anwendung eines sehr großen Phenolüberschusses läuft annähernd folgende Gleichung ab:



Verwendet man einen geringeren Phenolüberschuß, dann verlaufen daneben auch folgende Reaktionen:



Kondensiert man im praktischen Versuch 10 Mol. Phenol mit 1 Mol. Formaldehyd, dann sollte man also nach der vollständigen Entfernung des Phenols 200 g Novolak erhalten; in der Tat erhält man nur etwa 180 g, weil sich nicht nur die Zweikernverbindung gebildet hat, sondern trotz des sehr großen Phenolüberschusses auch ein kleiner Teil höhermolekularer Körper. (Siehe auch Versuch I.)

Wie sich Theorie und Praxis verhalten, wenn man je 10 g-Mol. Phenol mit je 1, 2, 3 usw. g-Mol. Paraformaldehyd und Salzsäure kondensiert und den Novolak nachher durch eine Vakuumdestillation vom überschüssigen Phenol befreit, zeigt folgende Tabelle.

1	2	3	4	5	6	7
g-Mol. Phenol	g-Mol. p-Formaldehyd	Ausbeute gef. g	Ausbeute ber. g	Ausbeute ber. auf 1 g-Mol. F	Ausbeute gef. rm. Idehyd	Mittleres Molekulargewicht
10	1	180	200	200	180	228,7
10	2	335	306	153	167,5	256
10	3	470	412	137,3	156,6	291
10	4	590	518	129,5	147,5	334
10	5	710	624	124,8	142	371
10	6	810	730	121,7	135	437
10	7	870	836	119,4	124	638

Spalte 3 zeigt die Ausbeute an Novolaken; Spalte 4 die Ausbeute, welche nach den Gleichungen 1 bis 4 zu erwarten wäre, wenn nur einheitliche Körper entstünden; Spalte 5 zeigt die Menge Novolake, welche nach Spalte 4 auf 1 g-Mol. Formaldehyd entfallen würde; Spalte 6 zeigt die Mengen Novolak, die in Wirklichkeit aus 1 g-Mol. Formaldehyd erhalten werden; Spalte 7 zeigt die mittleren Molekulargewichte, auf die weiter unten zurückgekommen wird.

Für die Novolake des Phenols muß demnach auf die Aufstellung von Konstitutionsformeln verzichtet werden. Da die so hergestellten Novolake aber augenscheinlich Mischungen von Di- bis Polykernverbindungen sind, analog den in den Versuchen 1 bis 12 hergestellten des p-Kresols, kann man wenigstens das mittlere Molekulargewicht eines Phenolnovolaks aus obigen Versuchen errechnen; wenn die Ausbeute an Harz und die angewandte Anzahl Mol. Formaldehyd bekannt sind, dann gilt folgende Gleichung:

$$\text{Mittleres Mol.-Gewicht} = \left[ \frac{\frac{200 - A}{n}}{\frac{A}{n} - 106} + 1 \right] \frac{A}{n}$$

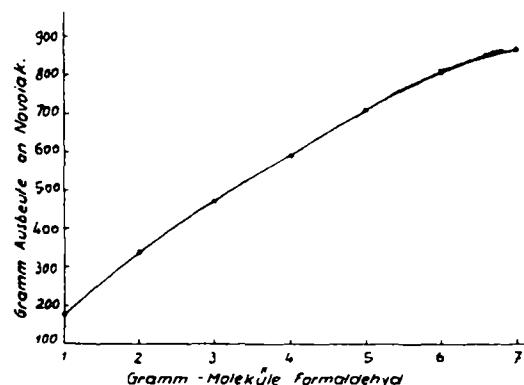
wobei für A = Ausbeute an Harz in Grammen und für n = Anzahl der angewandten g-Mol. Formaldehyd einzusetzen ist.

Die Tabelle zeigt weiter, daß man mit steigender Menge Formaldehyd zwar steigende Ausbeuten an Harz erhält und daß das mittlere Molekulargewicht immer größer wird, daß aber die Ausbeute auf 1 g-Mol. Formaldehyd berechnet kontinuierlich sinkt.

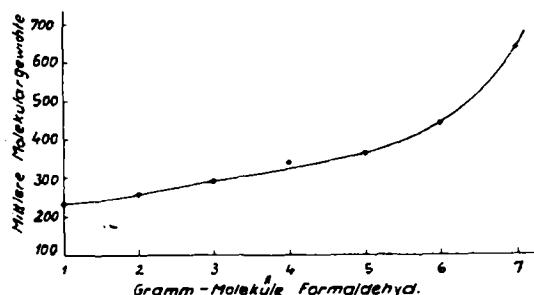
Die Schaulinien zeigen: 1. die absolute Ausbeute an Novolak, je nachdem man 10 g-Mol. Phenol mit je 1, 2, 3 usw. g-Mol. Formaldehyd kondensiert, 2. die

mittleren Molekulargewichte der aus obigen Mischungen entstandenen Novolake, 3. die relative Ausbeute an Novolak, berechnet auf 1 g-Mol. Formaldehyd.

Die Zahlen der Tabelle und die Schaulinien, soweit sie den praktischen Versuchen entstammen, machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit.



Schaulinie 1. Gramm-Ausbeute an Novolak aus 10 g-Molekül Phenol und 1 bis 7 g-Molekülen Formaldehyd.

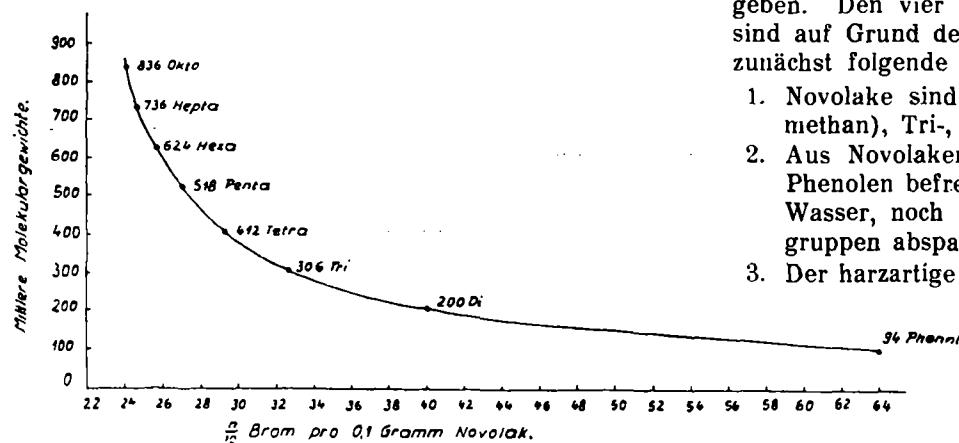


Schaulinie 2. Mittlere Molekulargewichte der Novolake aus Schaulinie 1.

Das mittlere Molekulargewicht eines Novolaks aus Phenol kann auch bromometrisch (nach Koppeschaar) bestimmt werden, und zwar auf Grund folgender Überlegung:

1 g-Mol.-Phenol	= 94 g verbraucht	60 000 $\frac{1}{10}$ Brom, 100 g =	63 840 $\frac{1}{10}$ Brom
1 g-Di-Körper	= 200 g verbraucht	80 000 $\frac{1}{10}$ Brom, 100 g =	40 000 $\frac{1}{10}$ Brom
1 g-Tri-Körper	= 306 g verbraucht	100 000 $\frac{1}{10}$ Brom, 100 g =	32 680 $\frac{1}{10}$ Brom
1 g-Tetra-Körper	= 412 g verbraucht	120 000 $\frac{1}{10}$ Brom, 100 g =	29 130 $\frac{1}{10}$ Brom
1 g-Penta-Körper	= 518 g verbraucht	140 000 $\frac{1}{10}$ Brom, 100 g =	27 030 $\frac{1}{10}$ Brom
1 g-Hexa-Körper	= 624 g verbraucht	160 000 $\frac{1}{10}$ Brom, 100 g =	25 640 $\frac{1}{10}$ Brom
1 g-Hepta-Körper	= 730 g verbraucht	180 000 $\frac{1}{10}$ Brom, 100 g =	24 660 $\frac{1}{10}$ Brom
1 g-Oktoko-Körper	= 836 g verbraucht	200 000 $\frac{1}{10}$ Brom, 100 g =	23 920 $\frac{1}{10}$ Brom

Schaulinie IV entspricht obigen Werten.

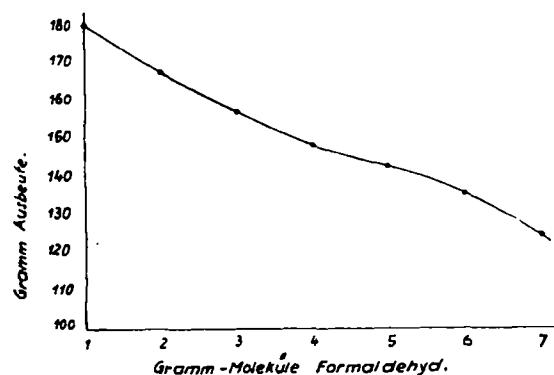


Schaulinie 4. Brom-Titer und mittleres Molekulargewicht.

Versuch XIII: Löst man beispielsweise 10 g Novolak in 150 cm<sup>3</sup> n-Natronlauge (man kann auch Kalkmilch verwenden und nach der Lösung filtrieren) und ergänzt auf 200 cm<sup>3</sup>, dann verbrauchen 2 cm<sup>3</sup> dieser Lösung nach Koppeschaar 30,2 cm<sup>3</sup>

$\frac{1}{10}$ -Brom. Aus der Schaulinie findet man, daß das mittlere Molekulargewicht dieses Novolaks 370 beträgt. Für denselben Novolak, der aus 1000 Phenol und 5 Mol. p-Formaldehyd in einer Ausbeute von 710 g erhalten wurde, errechnet sich nach der oben mitgeteilten Formel ein mittleres Molekulargewicht von 371. Solche Übereinstimmung zwischen dem einerseits durch Rechnung, andererseits durch Analyse gefundenen Wert für das mittlere Molekulargewicht eines Novolaks spricht gewiß für die Richtigkeit der Auffassung von seinem Aufbau.

Während die Ketten der Parakresolnovolake sich nur in Linienform nach zwei Richtungen verlängern können als Folge der beiden in Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe befindlichen substituierbaren H-Atome, ist bei den Novolakmolekülen des Phenols durch das in Parastellung noch hinzu kommende H-Atom eine Vergrößerung in zwei oder allen drei Dimensionen möglich. Während der Trikörper des p-Kresols nur in einer einzigen Modifikation möglich ist, können von dem Trikörper des Phenols bereits 8 Isomere entstehen. Bei der



Schaulinie 3. Gramm-Ausbeute der Novolake aus Schaulinie 1 erhalten aus 1 g-Molekül Formaldehyd.

Unwahrscheinlichkeit, daß man deshalb jemals definierbare Kristalle aus Phenolnovolaken wird erhalten können, soll hier über deren Konstitution nichts Bestimmtes behauptet und eine Vermutung nur soweit aus-

gesprochen werden, als es möglich ist, Analogien zu der sicher gestellten Konstitution der p-Kresolnovolake aufzustellen. Die von P. und R. aufgestellten Formeln der Phenolnovolake berücksichtigen die Hälfte der orthoständigen substituierbaren H-Atome überhaupt

nicht, können daher kaum ein Bild der Wirklichkeit geben. Den vier Thesen, welche P. und R. aufstellen, sind auf Grund der obigen experimentellen Grundlagen zunächst folgende drei Thesen entgegenzusetzen:

1. Novolake sind Gemische aus Di- (Dioxyddiphenylmethan), Tri-, Tetra- und Polykernverbindungen.
2. Aus Novolaken, die durch Vakuumdestillation von Phenolen befreit worden sind, lassen sich weder mit Wasser, noch mit Alkalien endständige Oxyphenylgruppen abspalten.
3. Der harzartige Charakter ist die Folge der Mischung zahlreicher Isomerer und ihrer verschiedenen großen, zum Teil sehr großen Moleküle.

### Resole, Resitole, Resite.

Auf Grund des experimentellen Studiums der p-Kresol-Phenoplaste ergibt sich für die empirisch gefundenen Vorgänge bei der Vereinigung von Phenol und Formaldehyd zu härzbaren und gehärteten Kondensationsprodukten zunächst, daß die Phenolnovolake Gemische

von Polykernkörpern aus kleinen und wachsend größeren Molekülen sind, analog denen, die aus p-Kresol und Formaldehyd in kristallisierter Form erhalten werden konnten. Die höher molekularen p-Kresol-Polykörper scheinen in Alkalien unlöslich zu sein, obwohl die Phenolhydroxylgruppen noch vollzählig nachweisbar sind, z. B. durch Acetylierung. Daß die aus Resolen entstehenden alkaliunlöslichen Resite lauter intakte Phenolhydroxylgruppen besitzen, ergibt sich schon durch Extrapolation der Eigenschaften, welche für die Novolake gezeigt wurden, es gibt aber auch direkte Beweise.

Bei der Einwirkung von Alkali auf Phenol und Formaldehyd in wässrigem Medium entstehen zunächst Anfangsprodukte, die nebeneinander Phenolalkohole, teilweise bereits verharzte Phenolalkohole und unverändertes Phenol enthalten. Eine derartige Mischung nennt man nach einer teilweisen Entwässerung „Resol“, und dieses verwandelt sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Wasser über ein unschmelzbares, aber noch quellbares Zwischenprodukt, das „Resitol“, durch erneute Wasserabspaltung in das unschmelzbare Endprodukt, das „Resit“. Der ganze Vorgang vollzieht sich unter Umständen bei so niedriger Temperatur, daß zur Erklärung der Alkaliunlöslichkeit der Resite seit jeher die Blockierung der Hydroxylgruppen des Phenols nur mit Widerstreben herangezogen wurde. Da sich aber bis zur Resitbildung in der Tat beständig Wasser abspaltet (übrigens nur aus Alkoholgruppen und Kernwasserstoffatomen des Phenols), konnte die Vermutung, daß Wasser stamme zum Teil aus der Phenolhydroxylgruppe, nicht ganz von der Hand gewiesen werden.

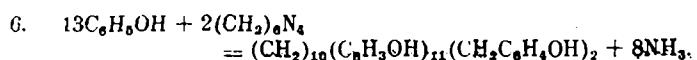
Es gibt aber noch einen anderen, technisch in großem Maßstab benutzten Weg, Resite herzustellen, den man im Gegensatz zu dem obigen „raschen“ den „trockenen“ Prozeß nennt. Wenn man Novolak mit Hexamethylenetetramin, übrigens auch Phenol mit Hexamethylenetetramin, mischt und erhitzt, entweicht Ammoniak. Ohne daß auch nur die geringste Wasserabspaltung nachgewiesen werden könnte, entsteht bei Anwendung einer genügend großen Menge Hexa letzten Endes ein alkaliunlösliches Resit.

An dieser Stelle ist ein Irrtum in der Nomenklatur der Phenoplaste aufzuklären. Man hat versucht, eine Mischung aus Novolak mit Hexa als „Resol“ zu bezeichnen. Es entsteht zwar sowohl aus einem Resol als auch aus einem Novolak-Hexa-Gemisch beim Erhitzen ein Resit. Der Unterschied zwischen einem wirklichen Resol, dessen charakteristischer Hauptbestandteil Phenolalkohole sind, und einem Novolak-Hexa-Gemisch besteht aber darin, daß sich ein Resol nur unter Wasserabspaltung (aus den Alkoholgruppen stammend), ein Novolak-Hexa-Gemisch ohne Wasserabspaltung, statt dessen unter Ammoniakabspaltung in ein Resit verwandelt.

Die Vorgänge, welche sich beim Erhitzen von Phenol (oder Novolak) mit Hexa abspielen, bieten einen direkten Beweis dafür, daß in den schließlich entstehenden Resiten die ursprünglichen Phenolhydroxylgruppen vollzählig und unverändert erhalten geblieben sind. Einen Novolak aus Phenol und Hexa erhält man auch nach folgender Gleichung:



Die Entstehung eines Resits, deren es aber auch viele von verschiedener Zusammensetzung gibt, könnte man wie folgt formulieren:



Nach Gleichung 6 ist die Bildung sehr großer Moleküle möglich ohne Abspaltung von Wasser.

Zur Widerlegung einer Veröffentlichung von Blumfeldt (9), welche die Unlöslichkeit der Resite in Alkalien mit einer Wasserabspaltung zwischen Phenolhydroxylgruppen und Methylenegruppen erklärt, wurden folgende zwei Versuche durchgeführt:

**Versuch XIV:** In einem Reagensglas wurde eine Lösung von 10,8 g reinem Metakresol (Phenol ergibt dasselbe Resultat) und 2,33 Hexa auf nadelkopfgroßem Bimsstein verteilt und dann im Glycerinbad 2 h auf 180° erhitzt. Die entweichenden Gase wurden in  $\frac{1}{1}$ -HCl aufgefangen. Es gingen über 65 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{1}$ -NH<sub>3</sub>, statt der berechneten 66,6 cm<sup>3</sup>. Das Reagensglas hatte nur 1,105 g (= 65 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{1}$ -NH<sub>3</sub>) an Gewicht verloren; wäre auch Wasser im Sinne Blumfeldts entwichen, dann hätte noch ein weiterer Gewichtsverlust um 1,8 g eintreten müssen.

**Versuch XV:** Zu dem gleichen Zweck wurde ein zweiter Versuch in einem Erlenmeyer mit der gleichen Beschickung wie oben, aber unter Hinzufügung von 20 cm<sup>3</sup> einer bei etwa 160° siedenden Solventnaphtha ausgeführt. Das überdestillierende Naphtha wurde aufgefangen, und die NH<sub>3</sub>-Dämpfe wurden weitergeleitet und gemessen. Es fand sich die gleiche Menge NH<sub>3</sub>, im Naphthadestillat aber keine Spur Wasser, während nach Blumfeldt 1,8 g Wasser hätten entstehen und mit dem Naphtha überdestillieren müssen.

Trotzdem in beiden Versuchen eine Bildung von Wasser nicht festzustellen war, bestand der Destillationsrückstand aus einem alkaliunlöslichen Resit; in Verbindung mit der Entdeckung, daß auch der Heptakörper des p-Kresols in Alkali scheinbar unlöslich ist, und in Parallele mit der Unlöslichkeit vieler hochmolekularen Phenole in Alkali liegt es nahe, die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung in dem hohen Molekulargewicht des entstandenen Resits oder in sterischer Hindernis und nicht in einer irgendwie eingetretenen Blockierung der Hydroxylgruppen zu suchen.

Über weitere direkte Beweise dafür, daß in den Resiten die ursprünglichen Phenolhydroxylgruppen noch vorhanden sind, soll später berichtet werden.

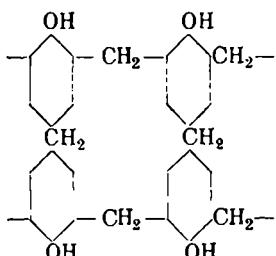
Die große Mannigfaltigkeit der Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd, je nachdem sie sich in neutralem, sauerer oder alkalischer Lösung mit Phenol oder Formaldehyd in Überschuß abspielt, läßt sich nunmehr auf folgende sehr einfache Gleichungen bringen:

7.  $C_6H_5OH + CH_2O \dots C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CH_2OH \end{matrix} \right\} (alkalisch - Phenolalkohol)$
8.  $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CH_2OH \end{matrix} \right\} + C_6H_5OH = CH_2(C_6H_4OH)_2 + H_2O$   
(alkalisch oder sauer - Novolak)
9.  $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CH_2OH \end{matrix} \right\} + C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CH_2OH \end{matrix} \right\} =$   
 $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CH_2 \end{matrix} \right\} - C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CH_2OH \end{matrix} \right\} + H_2O$  (alkalisch = Resol)
10.  $x$  Resol +  $y$  Resol = Resit + Wasser
11.  $x$  Novol. +  $y$  Form. = Resit + Wasser
12. Novol. + Hexa = Resit + Ammoniak.

Die rechte Seite der Gleichung 8 entspricht dem einfachsten Novolak, die rechte Seite der Gleichung 9 dem einfachsten Resol.

In Gleichung 8 entfällt auf 1 Mol. Phenol  $\frac{1}{2}$  Mol. Formaldehyd; je mehr sich dieses Verhältnis demjenigen 1 : 1 nähert, desto länger werden die Ketten, aus denen der Novolak besteht, desto höher wird der Schmelzpunkt, desto schlechter die Löslichkeit in Natronlauge oder Alkohol, bis bei Erreichung eines ungefähren Verhältnisses von 1 : 1 Bildung des Resits, Unsenschmelzbarkeit und Unlöslichkeit eingetreten ist.

Aber nur für das Parakresol wäre mit dem Verhältnis 1 : 1 die äußerste Grenze erreicht, in welchem sich ein Phenol mit Formaldehyd verbinden kann; das Phenol an sich, aber auch das m-Kresol, kann sich mit mehr Formaldehyd bis zu einem Verhältnis von 1 : 1,5 verbinden, wie folgendes Schema zeigt:



Mit diesem soll aber nicht behauptet werden, daß im Phenol-Resin eine solch regelmäßige Anordnung vorliege. Die Phenol-Resite dürften vielmehr eine unentwirrbare Mischung sehr verschiedenartig aufgebauter, aber dem obigen Aufbau ähnlicher Moleküle sein.

In *Nouvels* Buch „Die Industrie der Phenol-Aldehyd-Harze“ findet sich auf Seite 5 folgende Stelle: „Leider, wenn auch begreiflicherweise, herrschte vielfach das Bestreben, in den Patentschriften möglichst wenig zu sagen und möglichst viel unter gesetzlichem Schutz als Geheimverfahren zu behalten. Gar manches Mal brachte erst ein Patentverletzungsprozeß Klarheit darüber, wie weit sich der Schutzmfang des Patentes überhaupt erstreckte. Dem Laien wird es kaum möglich sein, die feinen Unterschiede zwischen den einzelnen Arbeitsmethoden jedesmal mit Sicherheit aufzuspüren, geschweige denn lediglich nach den Angaben einer Patentschrift ein technisch brauchbares Erzeugnis herzustellen.“

Diese Verdunkelung ist um so leichter möglich, je nebelhafter die Vorstellungen von einem chemischen Vorgang sind, der wie die Bildung der Phenoplaste etwa patentrechtlich ausgenutzt werden soll.

Zweck der vorstehenden Arbeit war, die Nebel, die seit 25 Jahren über der Entstehungsweise der Phenoplaste lagerten, aufzuklären. Übrigens gelten für die Aminoplaste und andere Kunstharze ähnliche Anschauungen wie die für die Phenoplaste entwickelten. Die Entstehung und der Aufbau dieser hochmolekularen Kunststoffe dürften dieselben sein wie diejenigen zahlreicher hochmolekularer Stoffe im Pflanzen- und Tierreich.

#### Zusammenfassung:

Für die Entstehung und den Aufbau der Phenoplaste wird eine neue Auffassung mitgeteilt. Nach dieser wird die Unlöslichkeit der Resite in Alkalien genügend erklärlich gemacht durch die Entstehung sehr großer Moleküle, in denen aber die ursprünglichen Phenol-hydroxylgruppen noch unverändert vorhanden sind. Die großen Moleküle der Resite entstehen aus den kleineren Novolak-Ketten, indem diese durch dazwischen-tretende Methylengruppen miteinander verbunden werden. Novolake sind Mischungen von Di-, Tri- bis Polykörpern, die aus p-Kresol und Formaldehyd auch in reiner kristallisierte Form herzustellen sind.

#### Literatur.

1. M. Koebner, Chem.-Ztg. 1930, 619.
2. M. Koebner, Plastische Massen 1931, 1.
3. Scheiber-Sändig, Die künstlichen Harze 1929, 109–119.
4. O. Nouvel, Die Industrie der Phenol-Aldehyd-Harze 1931, 2.
5. Carleton-Ellis, Synthetik Resins 1923, 98.
6. Stäger, Elektrotechnische Isoliermaterialien 1931, 217.
7. D. R. P. 301 451.
8. F. Pollak u. Fr. Riesenfeld, Ztschr. angew. Chem. 1930, 1129.
9. A. C. Blumfeldt, Chem.-Ztg. 1929, 433/643.
10. A. C. Blumfeldt, ebenda 1931, 551, 745.
11. Unter Mitarbeit des Herrn Dr. K. Höbold.
12. Unter Mitarbeit des Herrn Dr. Mayrhofer.

[A.27.]

## Parawasserstoff<sup>1)</sup>.

Von Dr. EDITH JOSEPHY, Berlin.

(Eingeg. 22. März 1933.)

Einer der großen Erfolge der modernen Quantentheorie ist die Auffindung der beiden Wasserstoffmodifikationen, deren Existenz die Quantenmechanik vorausgesagt hatte. Obgleich ihr experimenteller Nachweis keine neue Methode erforderte, war man vor der Entwicklung der Quantenmechanik trotz Kenntnis des anomalen Verlaufs der spezifischen Wärme des Wasserstoffs nicht auf den Gedanken gekommen, zwei Wasserstoffmodifikationen anzunehmen, weil die theoretische Grundlage dafür fehlte. Diese wurde erst durch die Quantenmechanik geschaffen.

In den Bandenspektren von Molekülen, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, treten Intensitätswechsel auf, derart, daß die aufeinanderfolgenden Linien einer Rotationsbande abwechselnd stark und schwach sind. Diese Erscheinung wird nach *W. Heisenberg*<sup>2)</sup> und *F. Hund*<sup>3)</sup> darauf zurückgeführt, daß ebenso wie dem Elektron auch dem Atomkern ein Drehimpuls zugeschrieben ist. Wie beim Elektron hat auch der Drehimpuls des Kerns immer den gleichen absoluten Betrag, aber positives oder negatives Vorzeichen, je nach der

Richtung der Rotation. Haben die Atomkerne analog wie die Elektronen einen Drehimpuls und ein magnetisches Moment (Kernspin)<sup>4)</sup>, dann sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem ob beide Atomkerne im Molekül parallel oder antiparallel gerichteten Kernspin haben. In Analogie zu dem einfachsten Fall eines Atoms mit zwei Elektronen (Helium), bei dem man das System mit parallelem Elektronenspin als Orthohelium und das mit antiparallelem Elektronenspin als Parahelium bezeichnet, wurde das Wasserstoffmolekül mit parallelem Kernspin Orthowasserstoff, das mit antiparallelem Kernspin Parawasserstoff genannt. Wie sich aus spektroskopischen Daten ergibt, ist beim Wasserstoff die Wahrscheinlichkeit des parallelen Kernspins dreimal so groß wie die des antiparallelen. Im ersten Fall führt das Wasserstoffmolekül im Grundzustand nur Rotationen mit ungeraden, im zweiten Fall nur solche mit geraden Rotationsquantenzahlen aus. Übergänge zwischen einem symmetrischen und einem antisymmetrischen Rotationszustand sind nach der Wellenmechanik verboten<sup>5)</sup>. Da jeder Rotation des Moleküls ein Term im Bandenspektrum korrespondiert, so erklärt sich der Intensitätswechsel der Terme demnach aus der verschiedenen Wahrscheinlichkeit der Rotationen mit gerader und ungerader Rotationsquantenzahl. Auf Grund

<sup>1)</sup> Dieser Aufsatz behandelt zusammenfassend die bis zum Abschluß des Jahres 1932 erzielten Ergebnisse über Ortho- und Parawasserstoff. Über die neuesten, in dem von *F. Haber* am 3. März 1933 veranstalteten Colloquium vorgetragenen Fortschritte auf diesem Gebiet vgl. S. 259.

<sup>2)</sup> W. Heisenberg, Ztschr. Physik 41, 239 [1927].

<sup>3)</sup> F. Hund, ebenda 42, 93 [1927].

<sup>4)</sup> Über den Spin vgl. diese Ztschr. 45, 6 [1932]; 46, 179 [1933]. <sup>5)</sup> Vgl. H. Beutler, Ztschr. Physik 50, 581 [1928].