

die von der Faserstoff-Analysen-Kommission des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure herausgegebene Einheitsmethode<sup>126)</sup> genommen. Um vergleichbare Werte zu bekommen, muß unter den genau genormten Bedingungen mit 13-gew. %iger Salzsäure unter Zugabe von Kochsalz destilliert werden. Die Bestimmung des gebildeten Furfurols geschieht nicht durch Fällung mit Phloroglucin oder Barbitursäure, sondern titrimetrisch mit Bromid-Bromat-Lösung mit Ammoniummolybdat als Katalysator. Das Furfurol wird nicht, wie man bisher annahm, zu Brenzschleimsäure oxydiert, sondern unter Bildung einer zweiten Carbonylgruppe zu einem Keto-dihydrofurfurol<sup>126)</sup>. Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol müssen durch nochmalige Destillation zerstört werden, da sie das Ergebnis fälschen würden; die sonstigen organischen Stoffe, die noch beigemischt sein können, beeinflussen den Bromatverbrauch kaum. Für die bei nochmaliger Destillation geringe Menge ebenfalls zerstörten Furfurols soll nach S. Schmidt-Nielsen u. L. Hammer<sup>127)</sup> ein Korrekturfaktor (+3,5%) angebracht werden.

Bei Bestimmung durch Fällung werden mit Phloroglucin Furfurol, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol ausgefällt. Das Methylfurfurol-phloroglucin (und damit die Methylpentosane) ist in Alkohol löslich und kann so extrahiert und bestimmt werden. Bei Gegenwart von Oxymethylfurfurol fällt man besser mit Barbitursäure nach Sieber, weil dieses erst bei hoher Konzentration gefällt wird<sup>128)</sup>. Sind alle 3 Furfurolen vorhanden, so zerstört man das Oxymethylfurfurol durch nochmalige Destillation aus kochsalzgesättigter Salzsäure, bestimmt dann die Summe von Furfurol und Methylfurfurol nach der Barbitursäuremethode und aus einer Fällung mit Phloroglucin durch Extraktion mit Alkohol das Methylfurfurol<sup>127)</sup>.

Arbeiten und vergleichende Untersuchungen über diese Fällungsmethoden sind auch in den letzten Jahren durchgeführt worden<sup>129)</sup>, mit Thiobarbitursäure von W. G. Campbell u. L. Smith<sup>130)</sup>. R. Reeves u. I. Munro<sup>131)</sup> erhitzen zur Bestimmung von Pentosan die furfurolbildenden Substanzen mit Säuren in Gegenwart hochsiedender Lösungsmittel am Rückfluß, so daß das gebildete Furfurol von dem Lösungsmittel rasch extrahiert und der Zersetzung entzogen wird. Bei Xylose erhalten sie so eine 100%ige Umwandlung in Furfurol.

<sup>126)</sup> Merkblatt 9 [1933].

<sup>127)</sup> E. Hughes u. S. Acree, J. Res. nat. Bur. Standards 24, 175 [1940] (Chem. Ztrbl. 1941 I, 40).

<sup>128)</sup> S. Schmidt-Nielsen u. L. Hammer, Kong. norske Vidensk. Selsk. Forh. 5, 84 [1932] (Chem. Ztrbl. 1933 I, 467).

<sup>129)</sup> B. Peter, H. Thaler u. K. Täufel, Z. Unters. Lebensmittel 66, 143 [1933]; R. Lichner, Z. Spiritusind. 61, 342, 353, 358, 360, 366 [1938].

<sup>130)</sup> F. Trost, Boll. Soc. adriat. Sci. natur. Trieste 31, 5 [1932] (Chem. Ztrbl. 1934 II, 3800). Helge Aspelund u. F. W. Klingstedt, Suomen Paperi- ja Puutavaraletti [Finn. Pap. Timber J.] 1933, 682 (Chem. Ztrbl. 1934 I, 314).

<sup>131)</sup> Biochemic. J. 31, 335 [1937]. <sup>132)</sup> Ind. Engng. Chem. 32, 551 [1940].

Derselbe Gedanke wurde, wie schon erwähnt, auch technisch auszuwerten versucht<sup>9)</sup>.

Für die Fällung verwendet E. Simon<sup>132)</sup> 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Diese Methode wird von H. Reynolds u. Mitarb.<sup>133)</sup> überprüft, sie soll rasch ausführbar sein und den anderen Methoden gleichwertige Ergebnisse liefern.

Etlche mikrochemische Reaktionen gibt M. Wagenaar<sup>134)</sup> an, ebenso L. Rosenthaler<sup>135)</sup>. Darnach ist die Grenzkonzentration für die Fällung mit Barbitursäure 1:5000 bis 1:7500.

Eine große Anzahl von Nitro-, Dinitro- und Trinitrophenylhydrazonen und auch von Nitrophenylmethylhydrazonen wurde von J. J. Blankensma u. M. L. Wackers<sup>136)</sup> hergestellt. Sie haben Schmelzpunkte von 200—250° und eignen sich zur Charakterisierung und Abscheidung. Über die quantitative Bestimmung mit p-Nitrophenylhydrazin arbeitete L. Maaskant<sup>137)</sup>. Verschiedene andere substituierte Hydrazone (Bromphenylhydrazone, Naphthylhydrazone) sowie Semicarbazone ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylsemicarbazone, 3,5-Dinitrophenylsemicarbazone) stellte P. T. Sah<sup>138)</sup> mit seinen Mitarbeitern her, das 5-(2',4'-Dimethyl-phenyl)-semioxamazon G. van Kleef<sup>139)</sup>. Über Isomerie bei den Di- und Trinitrophenylhydrazonen, die wahrscheinlich eine cis-trans-Isomerie ist, berichten H. Bredereck u. E. Fritzsche<sup>140)</sup>. Mit o-Phenylen-diamin und Cu<sup>II</sup>-acetat gehen Furfurolverbindungen in guter, teilweiser quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Furylbenzimidazole über<sup>141)</sup>. Da die quantitative Bestimmung des Furfurols sowie die Trennung von Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol immer noch gewisse Schwierigkeiten bietet, ist es leicht möglich, daß die eine oder andere der erwähnten Reaktionen in gewissen Fällen mit Vorteil herangezogen werden kann.

Eingeg. 2. Mai 1941. [A. 29]

#### Einige Zusammenfassungen.

Ullmann: Enzyklopädie der techn. Chemie, 2. Aufl., Urban & Schwarzenberg, Berlin 1930, Bd. 5, S. 442.

F. N. Peters jun., The Furans, Ind. Engng. Chem. 28, 755 [1936]; Die technische Verwertung von Hafer in den Vereinigten Staaten, Chemiker-Ztg. 61, 357 [1937]; Industrial Uses of Furans, Ind. Engng. Chem. 31, 178 [1939]; Furfurol in plastischen Massen, Mod. Plastics 13, Nr. 11, 38, 56 [1936].

R. Heublum, Nitrocellulose 6, 41, 63, 83 [1935]; Metallwoche 1935, 61.

A. J. Hammer, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52, 608 [1934]; Furfurol, ein industrielles Rohmaterial und Lösungsmittel. Hier besonders Lösungseigenschaften von Furfurol und Abkömmlingen.

E. Belani, Chemiker-Ztg. 37, 325 [1939].

Anonymous, Techn.-Ind. schweiz. Chemiker-Ztg. 25, 272, 303 [1940].

<sup>132)</sup> Biochem. Z. 247, 171 [1932]. <sup>133)</sup> Iowa State Coll. J. Sci. 7, 443 [1933].

<sup>134)</sup> Pharmaz. Weekbl. 69, 449 [1932] (Chem. Ztrbl. 1932 II, 258).

<sup>135)</sup> Mikrochem. 21, 215 [1937].

<sup>136)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 655, 661 [1936].

<sup>137)</sup> Ebenda 55, 1038 [1936]; weitere substituierte Hydrazone vgl. noch ebenda 56, 211, 413 [1937].

<sup>138)</sup> Chem. Ztrbl. 1935 I, 56, 57, 230; 1937 I, 1926, 2158.

<sup>139)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 765 [1936].

<sup>140)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 802 [1937].

<sup>141)</sup> R. Weidenhagen, ebenda 69, 2263 [1936]; 70, 570 [1937].

## Bildung und Bau von Phenoplasten\*)

Von Prof. HANS VON EULER. Institut für organisch-chemische Forschung der Universität Stockholm

Obwohl Phenoplaste in der chemischen Technologie der Kunststoffe seit Jahrzehnten eine große Rolle spielen und in Tausenden von Untersuchungen und Patentschriften beschrieben sind, enthalten ihre Bildung und ihr Bau immer noch eine Reihe von wesentlichen ungelösten Problemen, und man kann annehmen, daß die Aufklärung der hauptsächlichsten Reaktionswege und die Kenntnis der Struktur der Produkte zu praktisch wichtigen Folgerungen führen wird.

Phenoplaste bilden sich durch eine Serie von Reaktionen aus einfachen und substituierten Phenolen mit Formaldehyd, der manchmal durch andere Aldehyde ersetzt wird, u. zw. in zwei Gruppen von Vorgängen, von welchen man die erste als Kondensation, die zweite als Härtung zusammenfassen kann. Die Kondensation verläuft in wäßriger Lösung oder in Suspension, die Härtung dagegen im kondensierten System, in einer Schmelze, bei 130—150° unter Druck. Bei saurer Kondensation entstehen aus Phenolen und Formaldehyd die in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen und schmelzbaren Novolake, Mehrkernverbindungen vom Typus des Dioxy-diphenyl-methans, welche dann weiter mit Formaldehyd behandelt werden müssen. In alkalischer Lösung entstehen die Resole. Das Resolmolekül unterscheidet sich vom Novolakmolekül lediglich durch die ankondensierten Methylolgruppen. In beiden Fällen bilden sich aus Phenol und Formaldehyd primär Phenolalkohole. Man erhält dabei nur o-p-Phenolalkohole, in die m-Stellung tritt der Formaldehyd nicht ein.

\*) Vorgetragen im Bezirksverein Groß-Berlin u. Mark des VDCh am 20. Mai 1941.

### Zur Kinetik der Phenoplastenbildung.

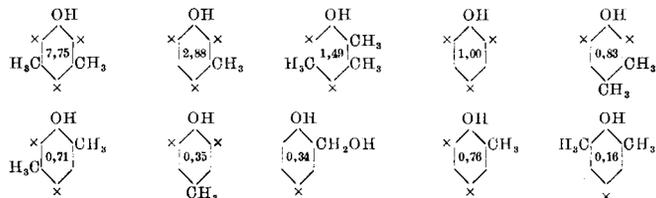
Die erste Reaktion bzw. Reaktionsfolge der Phenoplastenbildung ist also der Eintritt der Methylolgruppe in den Benzolring. Die Durchführung dieses Vorgangs an verschiedenem Material und unter verschiedenen Bedingungen hat zu einer außerordentlich großen Zahl von Versuchen Anlaß gegeben, bei welchen man meist technisch-präparative Ziele verfolgt hat. Reaktionskinetische Messungen liegen bis jetzt nur in recht beschränktem Umfang vor, so daß wesentliche Fragen, welche den Mechanismus und zeitlichen Verlauf der einzelnen Reaktionsphasen betreffen, noch unbeantwortet geblieben sind.

Der Eintritt des Methylolrestes in das Phenolmolekül, welcher jedenfalls für die Gesamtgeschwindigkeit der Kondensation mitbestimmend ist, kann verfolgt werden durch Messung der jeweils vorhandenen freigebliebenen Formaldehydmenge als Dinitrophenylhydrazon, welches colorimetrisch bestimmt wird. Es handelt sich hier um ein homogenes System, welches sich allerdings nicht unwesentlich von demjenigen unterscheidet, in welchem die technischen Kondensationen vorgenommen werden.

Sprung<sup>1)</sup> hat kürzlich die Reaktionsgeschwindigkeiten von Formaldehyd mit verschiedenen Phenolen und mit Saligenin in alkalischer Lösung vergleichend untersucht. Er bestimmte in der Reaktionsmischung die noch freien reaktiven Stellen der Benzolkerne durch Bromierung. Unter seinen Versuchsbedingungen werden Phenole in der o- und p-Stellung quanti-

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 63, 334 [1941].

tativ bromiert; die Methylolgruppe soll sich dabei verhalten, wie wenn sie nicht anwesend wäre. Zur Methodik von Sprung ist allerdings zu sagen, daß seine Angabe über die Abspaltung der Methylolgruppe bei seinen Bromierungsbedingungen<sup>2)</sup> nach unseren Erfahrungen keine allgemeine Gültigkeit hat. Immerhin ist sein Ergebnis von Interesse, nach welchem die Reaktivität des Phenolmoleküls durch substituierte Methylgruppen in einer Weise beeinflußt wird, welche hier der Übersichtlichkeit wegen schematisch angegeben ist.



Die in den Ring eingeschriebenen Zahlen geben die Reaktionsgeschwindigkeiten an, bezogen auf Phenol = 1,00. — Durch x werden die reaktionsfähigen Stellen bezeichnet.

Demnach verzögern Methylgruppen in o- und p-Stellung den Eintritt der Methylolgruppe, während eine Methylgruppe in m-Stellung die Reaktivität erhöht. Diese Beziehung ist additiv, so daß z. B. durch 2 Methylgruppen in m-Stellung eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird und daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Xylenols (1) viel größer ist als diejenige des m-Kresols (2).

Die Sprung'schen Zahlen zeigen auch, wie i. allg. bei der Einwirkung von Formaldehyd zunächst Monoalkohole gebildet werden; dann folgen — mit viel geringerer Geschwindigkeit — die weiteren möglichen Methylolsubstitutionen nach.

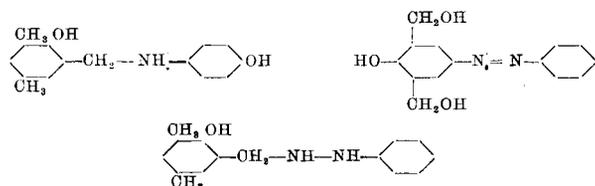
Im homogenen System hat S. v. Kispoczky<sup>3)</sup> die Geschwindigkeit des Eintritts der Methylolgruppe in saure Phenollösungen messend verfolgt, u. zw. zunächst an 1,3,4-Xylenol, welches nur eine reaktionsfähige Stelle besitzt, so daß sich hier der Reaktionsverlauf besonders einfach gestaltet. Die Bildung des Xylenolalkohols erwies sich als eine Reaktion 2. Ordnung. Die nach der Formel für bimolekulare Reaktionen ausgerechneten Reaktionskoeffizienten k zeigen eine recht befriedigende Konstanz:

Reaktionszeit (min.)	k · 10 <sup>4</sup>	123	118	113	118	108
		120	180	240	300	450

Der Mechanismus des Eintritts der Methylolgruppe in den Kern des Phenols ist auch von praktischem Interesse im Zusammenhang mit der Frage, welche Substituenten und welche sonstigen Bedingungen die Reaktion eines Kernwasserstoffatoms mit dem Formaldehyd ermöglichen. Als deutlichste Analogie muß die Synthese der Salicylsäure aus Phenol und Kohlendioxyd, die bekannte Kolbesche Reaktion, angeführt werden, dann aber auch die Einwirkung von Chloroform auf Phenolat nach Reimer-Tiemann sowie die Friesschen Verschiebungen.

Die Reaktionsfähigkeit der o- und p-Wasserstoffatome des Phenols kann auf die Bildung tautomerer Phenolformen nach Thiele zurückgeführt werden. Als erstes Zwischenprodukt bei der Bildung von Phenolalkoholen dürfte jedenfalls ein Phenolhalbacetal C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O·CH<sub>2</sub>OH angenommen werden, entsprechend der bei der Kolbeschen Synthese primär auftretenden Phenylkohlenensäure.

Mischkondensationen. Eine wesentliche Aufgabe der Kunststoffchemie ist, den Mischkondensationen ein systematisches Studium zu widmen, Vorgängen also, bei welchen im Kondensationsprodukt zwei oder mehr verschiedene Polymerisations- bzw. Härtingsgruppen vereinigt sind. Mischkondensationen sind bisher meist nur in solchen Fällen zur



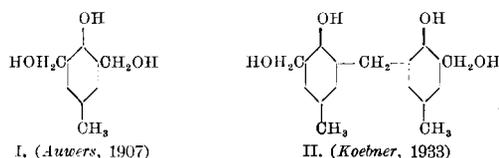
Anwendung gekommen, wo als Ausgangsmaterial ein Stoffgemisch verwendet wurde, wie z. B. Teerphenole. Mischkondensationsprodukte sind bisher nur vereinzelt kristallisiert erhalten worden<sup>4)</sup>. Nach Gesichtspunkten, die hier nicht

näher erörtert werden sollen, sind bei Mischkondensationen besonders auch solche Komponenten von Interesse, welche reaktive Stellen verschiedener Art enthalten. Erwähnt seien hier nur einige in meinem Institut von H. Nyström und D. Friedman dargestellte Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aminen bzw. Azokörpern. (Siehe vorstehende Formeln.)

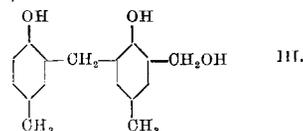
### Zum Mechanismus der Resolhärtung.

Über den Mechanismus der Resolhärtung lagen bei Beginn unserer Arbeit widersprechende Auffassungen vor. Koebner, dem man eine der ersten Untersuchungen auf diesem Gebiet verdankt, schrieb 1933: „Resol 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‘ ... Da sich aber bis zur Resitbildung beständig Wasser abspaltet, konnte die Vermutung, das Wasser stamme z. T. aus der Phenol-Hydroxylgruppe, nicht ganz von der Hand gewiesen werden.“ Barthel formulierte 1936 die Resolhärtung ausschließlich als eine Wasserabspaltung zwischen Methylolgruppen und Kernwasserstoffatomen.

Wir stellten uns zunächst die Frage, ob bei der Primärreaktion der Resolhärtung die phenolischen Hydroxylgruppen mit den Alkoholgruppen in Reaktion treten oder nicht, und gingen davon aus, daß eine Entscheidung dieser Frage möglich sein mußte durch den Vergleich der freien Phenolalkohole mit an den phenolischen OH-Gruppen blockierten, z. B. methylierten Phenolalkoholen. Es wurden daher einige schon beschriebene Phenolalkohole hergestellt, z. B. der p-Kresol-dialkohol (I) sowie der zweikernige Dialkohol (II).



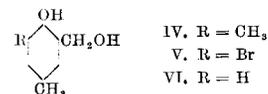
Gelegentlich der Darstellung des letzteren erhielten wir auch den bis dahin nicht beschriebenen zweikernigen Monoalkohol (III).



### I. Dibenzylätherbildung als Primärreaktion.

Beim Erhitzen der Phenolalkohole erfolgt, wie Greth<sup>5)</sup> auf Grund nicht näher angegebener Versuche vermutet, neben der Kernkondensation auch eine Kondensation von —CH<sub>2</sub>—OH-Gruppen untereinander unter Ausbildung von Dibenzyläthergruppen. Inzwischen hatten Zinke, Hanus u. Ziegler<sup>6)</sup> starke experimentelle Stützen für die Annahme der primären Bildung von Ätherbrücken geliefert. Zinke nahm auf Grund seiner Arbeiten an, daß sich als zweite Stufe unter Formaldehydabspaltung Benzylphenylätherketten bilden.

Das Ziel der mit Adler unternommenen Untersuchungen ist: Mit Hilfe geeigneter Resolmodelle zu kristallisierten „Härtungsprodukten“ zu gelangen, deren Konstitutionsaufklärung die Frage der Resolhärtung auf eine gesicherte Basis stellen soll. Als solche Modelle wählten wir: Methylolverbindungen substituierter Phenole, die nur noch eine freie reaktive Position enthalten, wie z. B. Xylenolalkohol (IV) und o-Brom-p-kresolalkohol (V) sowie mehrkernige Dialkohole.



Es hätte erwartet werden können, daß die mehrkernigen Dialkohole infolge ihres größeren Molekulargewichts langsamer reagieren als etwa der einkernige p-Kresol-dialkohol, und daß so die Bildung und Isolierung einheitlicher Härtingsprodukte erleichtert werden würde. Das erste aus einem Resolmodell erhaltene kristallisierte Härtingsprodukt<sup>7)</sup> entstand jedoch überraschenderweise aus dem zweikernigen Monoalkohol (III), einem Modell, bei dem die Bildung

<sup>2)</sup> Ind. Engng. Chem. **13**, 35 [1941].

<sup>3)</sup> Euler u. v. Kispoczky, Z. physik. Chem., im Druck.

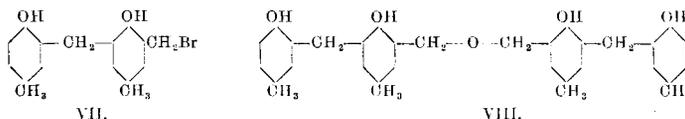
<sup>4)</sup> Siehe hierzu auch Röhrs u. Lang, J. prakt. Chem., N. F. **158**, 109 [1941].

<sup>5)</sup> Diese Ztschr. **51**, 719 [1938].

<sup>6)</sup> J. prakt. Chem., N. F. **152**, 126 [1939].

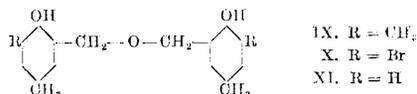
<sup>7)</sup> Adler, Sv. Vet. Akad. Arkiv Kemi **14** B, Nr. 23 [1940].

eines einheitlichen Produktes eigentlich am wenigsten voraussehen war. Das Molekül enthielt je neben der Methylolgruppe noch eine freie, reaktive Position, und nach den Auffassungen von *Koebner*, *Barthel* u. a. wären damit alle Voraussetzungen für eine kontinuierliche Polykondensation unter Ausbildung von  $-\text{CH}_2-$ -Brücken gegeben. Beim Konstitutionsbeweis<sup>8)</sup> für das aus dem Monoalkohol (III) beim Erhitzen zum Schmelzpunkt (135°) fast quantitativ gebildete vierkernige Produkt vom Schmp. 179° handelte es sich darum, zwischen vier möglichen Formen zu unterscheiden. Drei von diesen enthielten eine freie Methylolgruppe, die durch Einwirkung von HBr leicht in die  $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe hätte überführbar sein müssen. Bei Ausführung der Reaktion trat indessen eine Spaltung des vierkernigen Moleküls in den zweikernigen Bromkörper (VII) ein.



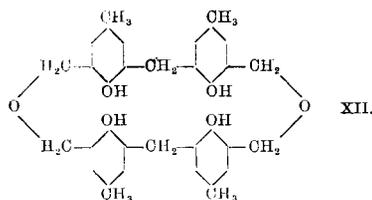
Damit war die Formel (VIII) für das kristallisierte Härtingsprodukt bewiesen, denn *Auwers*<sup>9)</sup> hatte die außerordentlich leichte Spaltbarkeit von p-Oxy-benzyläthern durch HBr gezeigt.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse war nicht nur die o-Dioxydibenzyläther-Bildung zum erstenmal exakt nachgewiesen, es war auch gezeigt, daß bei einem Modell, das sowohl die Möglichkeit zur Kondensation zwischen Methylolgruppe und freier reaktiver Position (Bildung von  $-\text{CH}_2-$ -Brücken) als auch zur Kondensation zwischen 2 Methylolgruppen besitzt, letztere Reaktion die dominierende darstellt. Bald darauf haben wir auch aus den einkernigen Modellen (IV—VI) die entsprechenden Äther (IX—XI) als Härtingsprodukte isoliert.



Der Äther (IX) wurde unabhängig von uns auch von *Zinke* u. *H. Ziegler*<sup>10)</sup> erhalten.

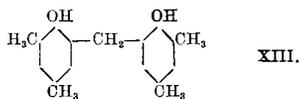
Von mehrkernigen Dialkoholen wurde zuerst der Di-p-kresyl-methan-dialkohol untersucht<sup>11)</sup>. Es entstand ein Harz, aus dem ein kristallisierender Körper abgetrennt werden konnte. Für das kristallisierte Nebenprodukt der Härting des Dikörper-dialkohols wurde eindeutig die Formel des cyclischen Äthers (XII) bewiesen<sup>11)</sup>.



Damit war das 5. kristallisierte und in der Konstitution vollständig aufgeklärte Härtingsprodukt beschrieben. Der Bau des Moleküls erinnert an denjenigen der Porphyrine, und die weitere Verfolgung dieser Körpergruppe wäre von erheblichem Interesse.

## II. Diphenylmethanbildung.

Ein eindeutiger experimenteller Beweis für die von *Koebner* und *Barthel* als Hauptreaktion angenommene Kondensation zwischen Methylolgruppe und freiem reaktiven Kernwasserstoff, d. h. Bildung der Methylenbrücken bei der Resolhärting, war bisher noch nicht erbracht worden. Wir<sup>12)</sup> fanden einen solchen Beweis in der Isolierung von Dixylenylmethan XIII<sup>13)</sup> neben dem Dibenzyläther beim Erhitzen des Xylenolalkohols.



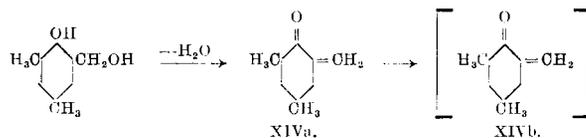
<sup>8)</sup> *Adler, Euler, Hasselquist*, Sv. Vet. Akad. Arkiv Kemi 14 B, Nr. 24 [1940].  
<sup>9)</sup> *Liebigs Ann. Chem.* 301, 203 [1898]. <sup>10)</sup> *Ber. dtsch. chem. Ges.* 74, 541 [1941].  
<sup>11)</sup> *Euler, Adler, Bergström*, Sv. Vet. Akad. Arkiv. Kemi 14 B, Nr. 25 [1940].  
<sup>12)</sup> *Euler, Adler, Bergström*, ebenda 14 B, Nr. 30 [1941].  
<sup>13)</sup> *Euler, Adler, Cedvall*, ebenda 14 A, Nr. 14 [1941].  
<sup>14)</sup> *Auwers*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 40, 2524 [1907]. — *Fries u. Kann*, *Liebigs Ann. Chem.* 353, 335 [1907].

Konkurrenz zwischen Kernkondensation und Ätherkondensation. Da in technischen Resolmolekülen neben Methylolgruppen zweifellos noch freie reaktive Kernstellungen vorkommen, muß nach dem eben Gesagten neben der Ätherbildung auch mit einer Kondensation zwischen Methylolgruppen und solchen reaktiven Kernpositionen gerechnet werden. Um eine Auffassung über die relative Geschwindigkeit der beiden Reaktionen zu erhalten, wurde ein äquimolares Gemisch von Xylenolalkohol und Xylenol erhitzt, u. zw. unter den gleichen Bedingungen wie in einem Versuch mit Xylenolalkohol allein. Der Versuch ergab, daß auf 1 Mol Xylenolalkohol 0,4 Mol als Äther und 0,26 Mol als Dixylenylmethan isoliert werden können. Demnach ist die Bildung der Ätherbrücken als die rascher verlaufende Reaktion anzusprechen. Bei einem relativ großen Angebot an freien reaktiven Kernstellungen wird allerdings auch die Bildung von Methylenbrücken als Primärreaktion eine quantitativ beachtliche Rolle spielen.

## III. Methylenchinone als Zwischenprodukte bei der Resolhärting<sup>14)</sup>.

Mit der Bildung der Dibenzyläther und der Diphenylmethane sind die primären Härtingsreaktionen noch nicht vollständig beschrieben. Wir fanden vielmehr eine dritte Reaktion, die uns für die Auffassung vom Mechanismus der Resolhärting von erheblicher Bedeutung zu sein scheint. Sie besteht in der intramolekularen Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  aus den Phenolalkoholen unter Bildung der sehr unbeständigen und reaktionsfähigen Methylenchinone (Chinonmethide).

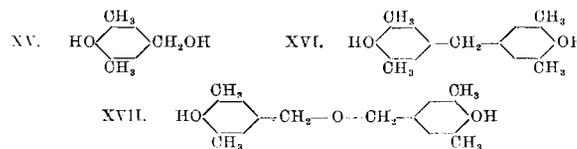
Dieser Reaktion begegneten wir zum erstenmal<sup>12)</sup> bei der Härting des Xylenolalkohols (IV) bei 140°. Hierbei war neben dem Äther (IX) und dem Diphenylmethan (XIII) in einer Ausbeute von 4—8% des eingesetzten Xylenolalkohols ein in Alkali unlöslicher Körper isoliert worden, der sich mit dem schon bekannten (*Fries* u. *Kann*<sup>13)</sup>) trimeren Methylenchinon (XIV) identisch erwies.



Die Ausbeute an dieser Substanz stieg erheblich bei höherer Härtingtemperatur; so betrug sie bei 180° bereits 30% des angewandten Xylenolalkohols.

Ob das (trimere) Methylenchinon sich aus dem Xylenolalkohol direkt bildet, ist nicht sicher; es kann jedenfalls, wie experimentell gezeigt wurde<sup>12)</sup>, auch sekundär aus dem Dibenzyläther (IX) durch Erhitzen entstehen.

Die Bedeutung der intermediären Bildung von Methylenchinonen als allgemeine Härtingsreaktion wurde aber erst deutlich im Zusammenhang mit Versuchen über die Härting eines para-Oxy-benzylalkohols, nämlich des p-Xylenolalkohols (XV). Bei Temperaturen von 140—155° lieferte dieser Phenolalkohol in ziemlich langsamer Reaktion neben freiem Formaldehyd das entsprechende Diphenylmethan (XVI) und geringe Mengen des entsprechenden p-Dioxy-dibenzyläthers (XVII).

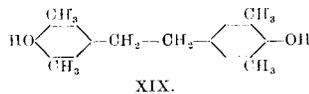
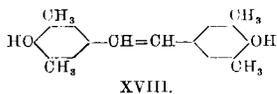


Diese Reaktionen sind den an ortho-Oxy-benzylalkoholen gefundenen analog; es besteht lediglich ein quantitativer Unterschied insofern, als die Ätherbildung bei der p-Verbindung langsamer verläuft als bei der o-Verbindung (IV).

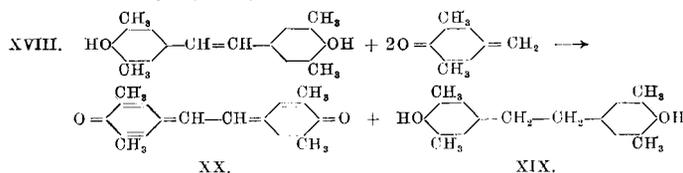
Stilbene und Dibenzyle als Härtingsprodukte. Bei höherer Temperatur (170—180°) dagegen bildeten sich — neben einem dunkelroten Harz — zwei neue Substanzen, die wir als das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethylstilben

<sup>14)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Abschnitt ist bei der Drucklegung des Vortragsmanuskriptes neu bearbeitet worden unter Einbeziehung einer inzwischen (am 4. Juni 1941) der Schwed. Akad. d. Wissensch. vorgelegten Mitteilung (*Adler, Euler u. Cedvall*, Sv. Vet. Akad. Arkiv Kemi 15 A, Nr. 7 [1941]). Während der Drucklegung dieser Mitteilung erschien eine Arbeit von *K. Hultsch* (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 74, 898 [1941]), in der das Verhalten des Xylenolalkohols IV beim trocknen Erhitzen beschrieben wird. Der VI. kommt dabei, insbes. hinsichtlich der Bildung und der Rolle der Methylenchinone, im Prinzip zu denselben Ergebnissen wie wir.

(XVIII) und das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyl (XIX) erkannten. Dieser zunächst überraschende Befund ließ sich indessen auf eine einfache Weise erklären, wenn man die an der entsprechenden o-Verbindung gewonnenen Ergebnisse in Betracht zog. Danach ist die Bildung des Stilbens so zu verstehen, daß primär das p-Methylenchinon entsteht, das sich durch Zusammenlagerung zweier Moleküle stabilisiert.



Der Entstehung des Dibenzyls, das übrigens die Hauptmenge ausmacht, muß dann ein oxydoreduktiver Prozeß zugrunde liegen: Entweder gehen 2 Moleküle des Methylenchinons eine Oxydoreduktion ein, und die entstehenden Radikale lagern sich zu den entsprechenden zweikernigen Substanzen zusammen, oder das nach der voranstehenden Gleichung gebildete Stilben wird durch 2 Moleküle Methylenchinon dehydriert, wobei Stilbenchinon (XX) einerseits und Dibenzyl (XIX) andererseits entstehen:



Das Stilbenchinon dürfte unter den angewandten Härtingsbedingungen nicht stabil sein; jedoch kann die dunkelrote Farbe des nicht kristallisierbaren Anteils auf Zersetzungsprodukte des Chinons zurückgeführt werden. Wir haben übrigens zum Beweis der Konstitution die drei Körper (XVIII), (XIX) und (XX) auf einem anderen Wege synthetisiert<sup>15)</sup>, u. zw. durch Behandeln des 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylbromids mit Natriumbicarbonat, wobei zweifellos — über das Methylenchinon — die drei Körper nebeneinander entstanden.

Es ist einleuchtend, daß der intermediären Bildung von Methylenchinonen und den daran sich anschließenden Folgereaktionen, Polymerisationen und Oxydoreduktionen, wie sie in den obigen Gleichungen dargestellt sind, eine wichtige Rolle beim Härtingsprozeß zukommen kann. Zwar scheint die intramolekulare H<sub>2</sub>O-Abspaltung unter Methylenchinon-

<sup>15)</sup> Die Synthese dieser drei Körper ist, wie wir nachträglich feststellten, auf ganz analoge Weise bereits von *Fries* u. *Brandes* (*Liebigs Ann. Chem.* **542**, 48 [1939]) durchgeführt worden.

bildung bei niedrigerer Härtingstemperatur (um 140°) quantitativ ziemlich unbedeutend zu sein im Vergleich zur intermolekularen H<sub>2</sub>O-Abspaltung unter Dibenzylätherbildung. Stellt man sich jedoch z. B. vor, daß am Ende einer längeren Ätherkette sich aus einer o-Phenol-alkohol-Gruppe eine o-Methylenchinon-Gruppe bildet, so wird diese durch Polymerisation — im Sinne der Bildung des trimeren Körpers (XIV b) — zu einer sehr wirksamen Vernetzung der Ketten führen.

### Zwischenprodukte der Kunstharzdarstellung als biochemisch wirksame Stoffe.

Die Oxystilbene, im vorstehenden als Zwischenprodukte der Phenoplasten besprochen, führen uns in ein aktuelles und interessantes Gebiet der Biochemie hinüber, welches gegenwärtig im Bereich der Untersuchungen meines Vitamininstituts liegt, nämlich der östrogenen und cancerogenen sowie der tumorhemmenden Stoffe.

4,4'-Dioxy-diäthylstilben (Diäthylstilböstrol, Östromenin) zeigt ähnliche Wirkungen wie Östron (Follikulin) und findet in der Gynäkologie bereits ähnliche Verwendung<sup>16)</sup>. Bei der Prüfung der Brunstwirkung an Mäusen fanden *Kreitmaier* u. *Sieckmann*<sup>17)</sup> im *Allen-Doisy*-Test eine etwa gleich starke Aktivität des Östromenins und des Östrons (0,1 γ pro Maus). Die vergleichende Untersuchung der beiden Stoffe an sarkomtragenden Ratten, die bis jetzt Unterschiede erkennen ließ, ist noch nicht abgeschlossen. Die Tumorentwicklung wird, wie neuere Untersuchungen zeigen, sowohl von hemmenden als auch von fördernden Faktoren beeinflusst, welche den östrogenen Stoffen nahestehen, wenn auch Östron selbst nicht Tumoren hervorruft.

Azobenzole bilden eine besondere Gruppe der cancerogenen Substanzen, welche, wie die Untersuchungen von *Fischer*, *Yoshida*, *Shear* u. a. zeigten, den cancerogenen Kohlenwasserstoffen an Wirksamkeit kaum nachstehen. Unsere eingangs erwähnten Methyloderivate der Oxy-azo-benzole ebenfalls in den Kreis unserer biochemischen Untersuchungen zu ziehen, wurde auch nahegelegt durch die Analogie, welche dem chemischen Aufbau nach zwischen diesen Stoffen und den Stilböstrolen besteht. Damit sei nur auf einige der Brücken hingewiesen, welche von den Nutstoffen der organischen Großindustrie zu den Wirkstoffen der Biochemie führen, die Zahl der bemerkenswerten Beziehungen zwischen diesen beiden Gebieten ließe sich leicht vergrößern. *Eingeg. 30. Juni 1941.* [A. 58.]

<sup>16)</sup> Vgl. v. *Wessely*, diese Ztschr. **53**, 197 [1940].

<sup>17)</sup> *Klin. Wschr.* **19**, 474 [1940]. Vgl. *Euler, Säberg* u. *Euler*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **270** [1941] im Druck.

## Mathematische Erläuterungen

### der Zeitgleichung für die Berechnung der Oxydationsgeschwindigkeiten von NO zu NO<sub>2</sub> mit Beispielen aus der Praxis der Schwefel- und Salpetersäure-Industrie

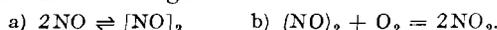
Von Dr. FRANZ PERKTOLD. Aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Curtius A.-G., Duisburg

Vielen Chemikern, die Berechnungen über die Geschwindigkeit der Stickoxydoxydation auszuführen haben und mit der mathematischen Materie der Differential- und Integralrechnung nicht mehr völlig vertraut sind, dürfte es sicher angenehm sein, wenn die allgemeine Zeitgleichung genauer erläutert wird, ihr Anwendungsbereich abgegrenzt und für Spezialfälle der Praxis entsprechende Modifikationen entwickelt werden, die das Rechnen erleichtern. Dieses Bedürfnis ist um so größer, als die Literatur<sup>1)</sup>, soweit sie mir bekannt ist, für einen nicht völlig damit Vertrauten unklar und mit Druckfehlern behaftet ist, die das Verständnis sehr erschweren.

Ich erwähne nur den „*Gmelin-Kraut*“, Bd. N, S. 766, wo die allgemeine Zeitgleichung (I) falsch wiedergegeben wird und die Formel 3b auf S. 768 beim Einsetzen der dort angegebenen Konstanten unrichtige Resultate ergibt. Eine vorliegende Übersetzung der Arbeit *Ssawinajew*<sup>1)</sup> weist ebenfalls Druckfehler auf und läßt die nötige mathematische Klarheit vermissen, da für verschiedene Begriffe das gleiche Symbol verwendet wird.

#### Entwicklung der allgemeinen Zeitgleichung.

Die Oxydation von NO zu NO<sub>2</sub> ist eine zweistufige bimolekulare Reaktion mit folgendem Reaktionsmechanismus:



<sup>1)</sup> *M. Bodenstein*, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **25**, 183, 381 [1918], **28**, 68 [1922]; diese *Ztschr.* **19**, 861 [1906], **31**, I, 145 [1918]; *Chem. Ztrbl.* **1935**, I, 2488, 3068; *Ssawinajew*, *Chimistroy* [russ.] **7**, 419 [1935]; *M. Bodenstein*, *Helv. chim. Acta* **18**, 746 [1935].

Der Reaktionsverlauf entspricht im Endeffekt der Bruttogleichung  $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ . Bezeichnet a die O<sub>2</sub>-Konzentration zu Beginn der Reaktion, 2b die NO-Konzentration zu Beginn der Reaktion, x die zur Zeit t verbrauchte O<sub>2</sub>-Menge, wobei a, b und x in mol/l ausgedrückt sind, ferner k die Reaktionskonstante, so gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb des Temperaturbereiches von -183° bis +150° bekanntermaßen die Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)(2b-2x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{dt} = 4k(a-x)(b-x)^2$$

Setzt man  $4k = k_c$ , so gilt die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_c (a-x)(b-x)^2$$

Daraus folgt durch Integration die Zeitgleichung:

$$t = \frac{1}{k_c \cdot (a-b)^2} \left[ \frac{(a-b) \cdot x}{(b-x) \cdot b} + 2,30 \log \frac{(b-x)a}{(a-x)b} \right] \quad (I)$$

wobei t die Zeit in Minuten zum Ausdruck bringt.

#### Zwei Spezialfälle.

Für den Fall, daß x gegen a und b klein ist, wenn also geringer Umsatz (NO<sub>2</sub>) im Vergleich zum anwesenden O<sub>2</sub> und NO in Betracht kommt, z. B. zwischen oder hinter den *Gay-Lussac*-Türmen, nähert sich der zweite Summand innerhalb der