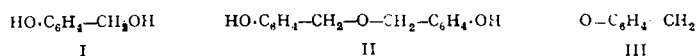


Zum heutigen Stand der Phenolharzchemie

Von Dr. K. HULTZSCH, Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Es wird ein Überblick über die neuesten Arbeiten gegeben, wobei besonders der Bildungsmechanismus, die Härtung, Eigenschaften der technischen Produkte und analytischen Methoden ausführlich behandelt werden.

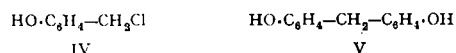
1939 bis 1943 hatten H. v. Euler, A. Zinke, K. Hultzscht sowie deren Mitarbeiter die verschiedenen beim Erhitzen von Phenolalkoholen (I) eintretenden Härtungsvorgänge eingehend studiert und darüber sowohl in zahlreichen Einzelveröffentlichungen als auch in einigen zusammenfassenden Abhandlungen^{1,2,3)} berichtet. Allerdings befaßten sich diese Arbeiten lediglich mit einem Teilgebiet der Phenolharzbildung, wenn auch vielleicht mit dem wichtigsten und vielseitigsten. Sie zeigten u. a., daß die Methylol-Gruppen der Phenolalkohole nicht nur mit den reaktionsfähigen Wasserstoff-Atomen der Phenole unter Wasserabspaltung kondensieren, sondern sich überraschend leicht auch gegenseitig veräthern. Die im letzten Fall entstehenden Dioxydibenzyläther (II) können als solche in den gehärteten Phenolharzen vorliegen; sie werden u. U. aber bei weiterem Erhitzen auf noch höhere Temperaturen in verschiedenartiger Weise weiterverändert. Ferner bilden sich durch intramolekulare Dehydratisierung aus Phenolalkoholen bzw. deren Äthern in der Hitze Chinonmethide (III), die in monomerer Form allerdings nicht zu fassen sind und sich bei den Modellreaktionen zu di- und trimeren Gebilden vereinigen oder aber gewissen Oxydo-Reduktionsvorgängen verfallen.



Alle diese Reaktionen waren zwar an einfach gebauten „Resol-Modellen“ experimentell gut erforscht und durchaus gesichert, doch war zunächst die Meinung darüber geteilt, wie und in welchem Maße sie bei der Bildung technischer Phenolharze beteiligt sind. So hegten einerseits manche Autoren wie Lilley⁴⁾ Bedenken gegen die Verallgemeinerung der an Abkömmlingen substituierter Phenole gefundenen Reaktionen. Andererseits war wiederum vielfach geradezu eine Überwertung der verschiedenen neu aufgefundenen Reaktionen festzustellen, als deren Folge Phenolharz-Formeln auftauchten, in denen einfach alle diese Strukturmöglichkeiten nebeneinander eingesetzt waren. Jedenfalls hatten die erwähnten Forschungen die Chemie der Phenolharze zwar zweifellos erweitert, aber keineswegs vereinfacht. Sie mußten geradezu weitere Arbeiten und Überlegungen nach sich ziehen, über deren Ergebnisse hier in Kürze zusammenfassend berichtet werden soll.

Phenol-Formaldehyd-Kondensation durch saure Kondensationsmittel

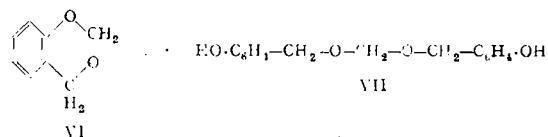
E. Ziegler⁵⁾ zeigte, daß sich Phenolalkohole mit Salzsäure rasch zu Chlormethylphenolen (IV) und diese wieder leicht mit Phenolen unter HCl-Abspaltung zu Dioxydiphenylmethan-Derivaten (V) umsetzen können. Er schloß daraus, daß sich bei der mit HCl herbeigeführten Novolakbildung über Phenolalkohole als Zwischenprodukte Chlormethylphenole bilden. Dabei konnte bisher nicht geklärt werden, ob auch bei der Kondensation mit anderen Säuren Ester der Phenolalkohole als Zwischenprodukte auftreten; lediglich entspr. Rhodanmethylphenole ließen sich ebenfalls präparativ leicht darstellen⁶⁾.



Nach einer etwas anderen Formulierung wird bei der mit Säuren bewirkten Phenol-Formaldehyd-Kondensation weder das Auftreten von Phenolalkoholen (I) noch von Halogenmethyl-

phenolen (IV) bzw. anderer entspr. Ester als Zwischenprodukte für notwendig erachtet, sondern ein mehr oder weniger ionischer, gleich zum Endprodukt führender Reaktionsverlauf für wahrscheinlich gehalten^{7,8)}. Dem steht nicht entgegen, daß sich je nach den Reaktionsbedingungen ein bei der technischen Novolakherstellung wohl geringer Anteil der nicht faßbaren ionischen Zwischenverbindungen zu Phenolalkoholen, bei entspr. hoher HCl-Konzentration auch zu Chlormethyl-Verbindungen stabilisieren kann.

Unter bestimmten Bedingungen lassen sich besonders bei den reaktionsträgeren Phenolen bei der mit starker Säure durchgeführten Formaldehyd-Kondensation auch 1,3-Benzdioxan-Verbindungen (VI) oder sogar kettenförmige Acetal-Derivate (VII) fassen⁹⁾. R. Wegler¹⁰⁾ konnte außerdem zeigen, daß durch saure Kondensation aus substituierten Phenolen und Formaldehyd sogar Dioxydibenzyläther (II) entstehen können, wodurch derartige Produkte eine gewisse Härbarkeit erlangen. Alle diese Reaktionen, die nur unter besonderen, von der üblichen Novolak-Bildung abweichenden Reaktionsverhältnissen oder bei stärker substituierten Phenolen eintreten, spielen bei den technisch geübten Verfahren der Novolak-Bildung wahrscheinlich keine besondere Rolle, sind aber innerhalb der Phenolharzchemie doch von erheblichem Interesse.



Die Kalthärtung von Resolen mittels Säuren

Es ließ sich zeigen, daß die durch Zugabe von starken Säuren zu Phenolalkoholen bzw. Resolen schon in der Kälte auslösbbare Härtung viel einheitlicher verläuft als die durch Erhitzen bewirkte Verharzung, indem sich nämlich praktisch nur Methylen-Brücken bilden¹¹⁾, wobei u. U. durch Wiederabspaltung von Formaldehyd aus den Phenolalkoholen freie Reaktionsstellen in den Phenol-Kernen zurückgebildet werden. E. Ziegler¹²⁾ dagegen vermutet, daß sich bei der Säurehärtung mit HCl zunächst auch Chlormethylphenole und weiterhin durch deren Reaktion mit Phenolalkoholen Dioxydibenzyläther bilden könnten.

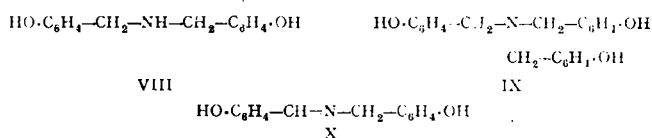
Die Härtung mit Hexamethylentetramin

Eine weitere durch Erhitzen herbeigeführte, technisch vor allem bei der Verarbeitung von Preßmassen viel geübte Art der Härtung von Phenolharzen besteht in deren Umsetzung mit Hexamethylentetramin. Während man bisher im allgem. der Meinung war, daß bei diesem Härtungsprozeß die Phenolharzkomplexe lediglich durch weitere Methylen-Brücken vernetzt werden, zeigten K. Hultzscht¹³⁾ sowie A. Zinke¹⁴⁾ in Modellversuchen, daß die Härtung mittels Hexamethylentetramin unter Abspaltung eines Teiles des im Hexamethylentetramin gebundenen Stickstoffs Dioxydibenzylamin- und Trioxytribenzylamin-Komplexe (VIII bzw. IX) in den Harzen ergibt. Nur bei einem großen Überschuß an reaktionsfähigen Wasserstoff-Atomen in den Phenolkernen geht annähernd der gesamte Stickstoff in Form von Ammoniak verloren und es bilden sich auf diese Weise neue Methylen-Brücken. Als Nebenprodukte entstehen bei der

¹⁾ H. v. Euler, diese Ztschr. 54, 458 [1941]; H. v. Euler, E. Adler, J. O. Cedwall u. Ö. Törngren, Ark. Kem., Mineral. Geol. 15 A Nr. 11 [1941]; (Chem. Zbl. 1942, I, 2591).
²⁾ K. Hultzscht, Kunststoffe 32, 69 [1942].
³⁾ A. Zinke, Wiener Chemiker-Z. 47, 151 [1944].
⁴⁾ J. Soc. chem. Ind. 67, 196 [1948]; (Kunststoffe 39, 148 [1949]).
⁵⁾ Mh. Chem. 78, 334, 79, 142 [1948]; Österr. Chemiker-Z. 49, 92 [1948]; (Kunststoffe 39, 179 [1949]).
⁶⁾ E. Ziegler u. H. Lüdde, Mh. Chem. 79, 55, 316 [1948]; (Kunststoffe 39, 179 [1949]).

⁷⁾ K. Hultzscht, diese Ztschr. 60, 179 [1948].
⁸⁾ K. Hultzscht, Kunststoffe 39, 57 [1949].
⁹⁾ E. Ziegler u. I. Simmler, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1871 [1941].
¹⁰⁾ Diese Ztschr. 60, 94 [1948]; R. Wegler u. K. Faber, Chem. Ber. 82, 327 [1949].
¹¹⁾ K. Hultzscht, Kunststoffe 37, 205 [1947].
¹²⁾ Mh. Chem. 78, 334 [1948]; G. Zigeuner u. E. Ziegler, Mh. Chem. 79, 100 [1948]; (Kunststoffe 39, 172 [1949]).
¹³⁾ K. Hultzscht, Chem. Ber. 82, 16 [1949].
¹⁴⁾ A. Zinke u. F. Hanus, Mh. Chem. 78, 311 [1948]; A. Zinke u. St. Pucher, Mh. Chem. 79, 26 [1948]; (Kunststoffe 39, 171 [1949]); A. Zinke, G. Zigeuner u. G. Weiß, Mh. Chem. 80, 148, 160 [1949]; A. Zinke, G. Zigeuner u. Mitarb., Mh. Chemie 81, 952, 999, 1017, 1098, 1108 [1950].

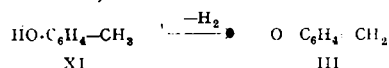
Härtung mit Hexamethylentetramin Azomethin-Verbindungen (z. B. X), welche den mit Hexamethylentetramin gehärteten Harzen eine charakteristische Gelbfärbung verleihen¹⁵⁾.



Weitere Untersuchungen über die Hitzehärtung von Phenolalkoholen

Die Vorgänge bei der Hitzehärtung wurden von A. Zinke und E. Ziegler¹⁶⁾ anhand der Härtung des p-tert.-Butylphenol-dialkohols nochmals eingehend verfolgt. Von Interesse ist auch die von Zinke¹⁷⁾ beschriebene Entstehung von cyclischen Vierkernphenol-Verbindungen aus verschiedenen Alkylphenol-Resolen vor allem wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit und dem über 360° liegenden Schmelzpunkt dieser doch noch verhältnismäßig niedermolekularen Verbindungen.

Ein von einigen Forschern lebhaft diskutiertes Problem¹⁸⁾ wurde darin ersehen, daß Resole aus o- und p-Kresol erfahrungsgemäß zu praktisch unlöslichen und unschmelzbaren Harzen härten können, obwohl sie – ausgehend von bifunktionellen Phenolen – eigentlich nur zu thermoplastischen Produkten führen sollten. In diesem Zusammenhang wurde darauf hingewiesen, daß die in Phenolen allenfalls vorhandenen Methyl-Substituenten im Zuge der bei hohen Härtungstemperaturen vorstatten gehenden Oxydo-Reduktionsvorgängen gewissermaßen zu zusätzlichen funktionellen Gruppen werden können, indem sich derartige Methylphenole (XI) zu Chinonmethiden (III) dehydrieren lassen, über die wiederum Molekelverknüpfungen eintreten können¹⁹⁾.



Auch die Bildung cyclischer Härtungsprodukte ließe sich mit zur Erklärung der beobachteten, besonderen Härtungseffekte heranziehen.

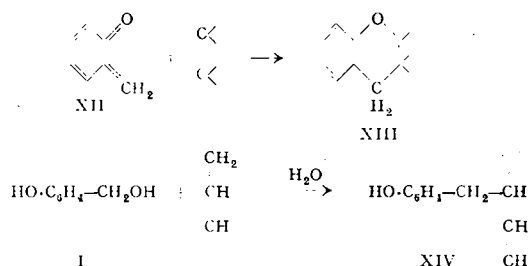
Zur Bildung von Resolen

Der Grundvorgang der Resolbildung besteht darin, daß sich unter der Einwirkung von Alkalien Formaldehyd an Phenole anlagert, wobei sich Phenolalkohole mit einer oder mehreren Methylol-Gruppen bilden. Dabei kann gleichzeitig oder auch anschließend bereits eine gegenseitige Verknüpfung von Phenolkernen durch Methylen-Brücken stattfinden, wie u. U. bereits gebildete Methylol-Gruppen sich untereinander veräthern können. Der Primärvorgang, die Addition von Formaldehyd an Phenol, wurde als Aldolbildung formuliert, wobei durch die Wirkung des Alkalis aus dem Phenol ein Proton abgelöst wird^{7,20,21)}.

Weiter wurde jetzt darauf aufmerksam gemacht, daß man von den mittels fixer Alkalien hergestellten Resolen diejenigen härtbaren Harze unterscheiden muß, die mit Ammoniak als Kondensationsmittel hergestellt sind¹³⁾. Solche „Ammoniak-Resole“²²⁾ sind nämlich in erster Linie als Reaktionsprodukte zwischen Phenol und dem aus Ammoniak und Formaldehyd spontan entstehenden Hexamethylentetramin anzusehen. Sie kommen nicht über die Methylol-Stufe zustande, sondern über die bereits erwähnten Stickstoff-haltigen Brückenbindungen. Insofern allerdings, als der für eine derartige Reaktion benötigte Stickstoff in Form von Ammoniak nicht ausreichend zur Verfügung steht, kann sich der überschüssige Formaldehyd auch in Form von Methylol-Gruppen anlagern bzw. gleich in Methylen-Brücken verwandeln.

Die Ölreaktivität von Phenolharzen

Bei der Frage der sog. Ölreaktivität der Phenolharze handelt es sich um die Möglichkeit einer ziemlich allgemein durchführbaren Kondensation zwischen Phenolalkoholen oder deren Abkömmlingen mit ungesättigten Stoffen, keineswegs also etwa nur mit fetten Ölen, wie der Name vermuten läßt²³⁾. Außer der spezifischen Reaktivität der jeweils herangezogenen Phenolharze ist dabei die des ungesättigten Reaktionspartners von Wichtigkeit, wie sie sich vor allem aus der Zahl und Lage seiner Doppelbindungen (konjugierten oder isolierten) ergibt. Neben der vermutlich über eine Dienaddition zwischen o-Chinonmethiden (XII) und der ungesättigten Komponente zustande kommenden experimentell nachgewiesenen Bildung von Chroman-Derivaten (XIII) erscheint vor allem bei p-Phenolalkoholen noch eine andere Kondensationsart möglich, bei der die phenolischen Hydroxyl-Gruppen als solche erhalten bleiben (XIV).

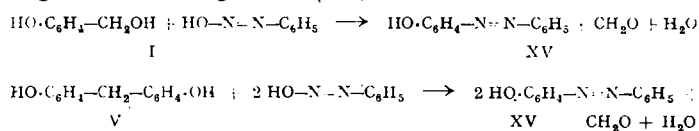


van der Meer²⁴⁾, der sehr ausgedehnte Studien über die Vulkanisation von Kautschuk mit Phenolalkoholen und deren Derivaten angestellt hat, erkennt sogar nur diese letztere Reaktionsweise an.

Bemerkenswert sind auch die Studien von H. S. Lilley²⁵⁾ zur Frage der Ölreaktivität, durch die der Eintritt einer Reaktion zwischen Öl und Phenolharz reaktionskinetisch untermauert wurde.

Verdrängung des in Phenol-Derivaten chemisch eingebauten Formaldehyds durch andere Gruppen

E. Ziegler und G. Zigeuner zeigten im Anschluß an früher bereits durchgeführte Versuche anderer Forscher²⁶⁾ jetzt eingehend, wie sich der in Form von Methylol-Gruppen²⁷⁾ oder sogar von Methylen-Brücken²⁸⁾ in Phenol-Derivaten eingebaute Formaldehyd durch bestimmte Gruppen, z. B. Diazonium-Reste, wie folgt leicht verdrängen läßt (XV):



In gleicher Weise setzen sich Phenolalkohole unter Formaldehyd-Abspaltung mit Chinonimidchlorid zu Indophenolen²⁹⁾ oder mit Salpetersäure bzw. salpetriger Säure zu Nitrophenolen³⁰⁾ um. Allerdings werden diese Verdrängungs- bzw. Spaltungsreaktionen durch konstitutionelle Faktoren beeinflusst. Besonders wichtig und interessant dürfte jedenfalls der Hinweis sein, daß sie hinsichtlich der Leichtigkeit ihres Eintritts vollkommen parallel gehen mit der Neigung der betreffenden Phenolalkohole zur Bildung von Dioxydiphenylmethanen²¹⁾.

Neuere Anschauungen über den Ablauf der Phenolharzreaktionen

Die Fülle des gesamten, auf den ersten Blick so vielseitigen experimentellen Materials über die Phenolharzbildung gab Veranlassung, diese auf gewisse Grundreaktionen zurückzuführen⁷⁾. Besonders notwendig erschien der Hinweis auf die außerordentliche Labilisierung, die der Benzolkern durch die phenolische

¹⁵⁾ K. Hultsch, Chem. Ber. 82, 16 [1949]; A. Zinke, G. Zigeuner u. G. Weiß, Mh. Chem. 80, 148 [1949].

¹⁶⁾ Mh. Chem. 78, 317 [1948]; E. Ziegler u. I. Hontschik, ebenda 78, 325 [1948]; E. Ziegler u. R. Kohlauer, ebenda 79, 92 [1948]; (Kunststoffe 39, 171 [1949]).

¹⁷⁾ A. Zinke, G. Zigeuner, K. Hössinger u. G. Hoffmann, Mh. Chem. 79, 438 [1948]; (Kunststoffe 39, 172 [1949]).

¹⁸⁾ (Kunststoffe 38, 76 [1948]).

¹⁹⁾ K. Hultsch, Kunststoffe 38, 65 [1948].

²⁰⁾ Vgl. P. D. Caesar u. A. N. Sachanen, Ind. Engng. Chem. 40, 992 [1948]; (Kunststoffe 38, 212 [1948]).

²¹⁾ E. Ziegler, Kunststoffe 39, 191 [1949].

²²⁾ Vgl. K. Hultsch, „Chemie der Phenolharze“, Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1950. S. 122.

²³⁾ K. Hultsch, Kunststoffe 37, 43 [1947].

²⁴⁾ Dissert. Delft 1943; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 63, 147 [1944]; (Kunststoffe 37, 41 [1947]).

²⁵⁾ H. S. Lilley u. D. W. J. Osmond, XI. Chemiker-Kongreß in London 1947; (Kunststoffe 38, 112 [1948]).

²⁶⁾ P. W. Neber u. P. Kubitzky, Dissert. P. Kubitzky, Tübingen 1937; F. Zipplies, Dissert. Tübingen 1939.

²⁷⁾ Mh. Chem. 79, 42, 89, 358 [1948]; (Kunststoffe 39, 172, 173 [1949]).

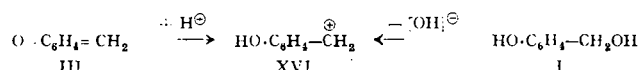
²⁸⁾ E. Ziegler u. K. Gartner, Mh. Chem. 79, 637 [1948]; 80, 759 [1949].

²⁹⁾ E. Ziegler u. K. Gartner, ebenda 80, 634 [1949].

³⁰⁾ E. Ziegler u. G. Zigeuner, ebenda 79, 363, 371 [1948]; 80, 295 [1949]; (Kunststoffe 39, 173, 261 [1949]).

Hydroxyl-Gruppe erfährt und die sich nicht nur auf die dazu o- und p-ständigen Wasserstoff-Atome des Phenol-Kerns, sondern auch auf die an deren Stelle eingebauten reaktionsfähigen Gruppen und Brückenbindungen erstreckt. Erst aus dieser besonderen Reaktionsfreudigkeit derartiger phenolischer Verbindungen ist die Leichtigkeit zu verstehen, mit der sich die einzelnen Vorgänge der Harzbildung vollziehen, die dann je nach den gerade vorliegenden Ausgangsstoffen und Reaktionsverhältnissen zu so verschiedenartigen Endprodukten führen können.

Durch Verwendung der Elektronen-Schreibweise sucht man jetzt auch die koordinativen Bindungskräfte der Sauerstoff- und gegebenenfalls Stickstoffatome zu versinnbildlichen, die für den Ablauf der Phenolharz-Bildung weitgehend bestimmend sind³¹⁾. In diesem Zusammenhang gewinnen auch die Vorstellungen der Ausbildung von Wasserstoff-Brücken immer mehr Raum, denen eine höchst wichtige Rolle bei den Verharzungsvorgängen zugeschrieben wird^{25,32)}. Zudem sollen solche H-Brücken den jeweiligen Harzcharakter stark beeinflussen, sei es, daß sie die einzelnen an sich äußerst reaktionsfähigen Gruppen bis zu einem gewissen Grade stabilisieren und dadurch die „Härtbarkeit“ solcher Phenolharze bewirken³³⁾, sei es, daß sie für die außerordentliche Festigkeit der gehärteten Produkte mitverantwortlich gemacht werden. Die Reaktionsvorgänge bei der Phenolharz-Bildung werden neuerdings vielfach auch ionisch bzw. krypto-ionisch formuliert, wobei man außer den in Form von Kondensationsmitteln zugesetzten Ionen die Protonen der phenolischen Verbindungen bzw. Harzkomplexe ebenfalls stark in Rechnung setzen muß. Als wichtigste, wenn auch natürlich nicht faßbare Zwischenstufe wird das Oxybenzyl-carbenium-Kation (XVI) angenommen, das sich durch Aufnahme eines Protons von einem Chinonmethid-Teilchen (III) oder durch Wegnahme von $[OH]^\ominus$ aus einem Phenolalkohol (I) ableitet³⁾:



Die Wichtigkeit der Rolle, welche die Chinonmethide in der Phenolharzchemie spielen, besteht also nach neuerer Auffassung keineswegs darin, daß sich aus ihnen – wie man früher vielfach annahm – etwa durch Dimerisierung oder Trimerisierung Vernetzungen und charakteristische Gruppen in den Phenolharzen ergeben; vielmehr hat man die Chinonmethide als unbeständige, im Reaktionsgeschehen der Phenolharze aber stets wiederkehrende Zwischenstufen anzusehen, wobei es sich indessen meist wohl nicht um Chinonmethide selbst, sondern um die sich davon ableitenden Oxybenzyl-carbenium-Kationen handeln dürfte³⁴⁾.

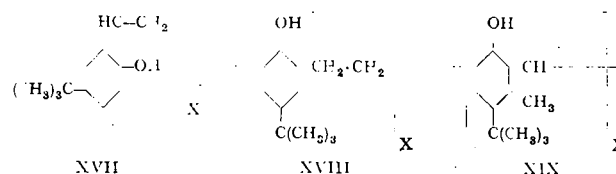
Von dem auf diese Weise über die Phenolharz-Bildung allmählich entwickelten Bild weicht in beträchtlichem Maße eine Theorie von *Oschmann*³⁵⁾ ab, die aber experimentell unzulänglich begründet ist und deshalb auch schon lebhaften Widerspruch gefunden hat³⁶⁾.

Bildung, Aufbau und Eigenschaften technischer Phenolharz-Produkte

Von besonderem praktischen Interesse sind die Bemühungen, Zusammenhänge zwischen der jeweiligen Struktur und den Eigenschaften der einzelnen Harze zu finden. So wurden von *H. F. und I. Müller*^{35,36)} Novolake, Resole sowie säure- und hitzegehärtete Phenolharze mittels Fällungstitrationen in einzelne Fraktionen aufgeteilt und diese näher charakterisiert. Die gleichen Autoren berichteten auch über die Verwendbarkeit säurehärtender Phenolharze zur Harzverleimung in der Kälte. *K.-H. Hauck*³⁷⁾ lieferte Beiträge zu den Beziehungen zwischen den vielseitig variablen Kondensationsbedingungen bei der Bildung flüssiger Resole und den Eigenschaften der letzteren sowie der daraus gewonnenen Härtungsprodukte. *L. Bettelheim* und *K. Nhl-*

*berg*³⁸⁾ studierten den Verlauf der Resolbildung an Hand der Änderungen von Dichte, Brechungsindex und Viskosität der Harze. Die während der Härtung von Phenol-Gießharzen fortschreitende Vernetzung durch Brückenbindungen verfolgten *M. N. Finemann* und *J. E. Puddington*³⁹⁾ mittels Leitfähigkeitsmessungen und Dichtebestimmungen. Von *N. J. L. Megson*⁴⁰⁾ wurden die Verharzungszeiten bei Formaldehyd-Kondensationen von Phenol-Gemischen bestimmt. *L. M. Debing*⁴¹⁾ schließlich untersuchte die Dielektrizitätskonstanten und den Verlustfaktor von reinen und modifizierten Phenolharzen unter besonderer Beachtung der Einflüsse der Härtung mittels Hexamethylen-tetramin sowie der Substituenten in den Phenol-Kernen und der Brückenbindungen.

Eine Reihe von Untersuchungen befaßte sich mit der Struktur des nach *Reppe*⁴²⁾ aus Acetylen und p-tert.-Butylphenol hergestellten „Koresins“, eines für die Kautschukindustrie recht wichtig gewordenen Produkts. Während *Reppe*⁴³⁾ auf dem Standpunkt steht, daß dieses Harz die Konstitution eines Poly-oxy-styrols (XVII) aufweist, glauben *O. Hecht* und *H. Kröper*⁴⁴⁾ sowie *Megson*⁴⁵⁾ an eine Verkettung der Phenol-Ringe durch Äthylen-Brücken (XVIII). Eine ganze Reihe weiterer Autoren⁴⁶⁾ kam indessen, zum Teil gestützt auf experimentelle Befunde, zu der Meinung, daß beim „Koresin“ Äthyliden-Brücken als Bindeglieder vorliegen (XIX). Einer der Hauptgründe dafür war der Umstand, daß sich dem „Koresin“ ganz ähnliche Harze auch durch Kondensation von p-tert.-Butylphenol mittels Acetaldehyd herstellen lassen⁴⁷⁾. Allerdings besitzen diese noch nicht denselben technischen Wert wie das „Koresin“ und weisen diesem gegenüber auch gewisse spektrographisch feststellbare Unterschiede auf⁴⁸⁾.



Neuere analytische Methoden auf dem Phenolharzgebiet

Von *F. Feith*⁴⁹⁾ stammt eine Methode zur Bestimmung des in Resolen vorhandenen Wassers durch azeotrope Destillation mittels Isobutylalkohol. Nach Ansicht von *Hultsch*⁵⁰⁾ liefert dieses Verfahren indessen solange keine genauen Werte, als in den zu prüfenden Harzen reaktionsfähige Methylol-Gruppen vorhanden sind, da diese mit dem zur Destillation verwendeten Alkohol unter Wasserabspaltung reagieren. Der gleiche Einwand gilt auch für eine unlängst von *Bentz* und *Neville*⁵¹⁾ veröffentlichte Modifizierung der *Feith*schen Methode, bei der zur Destillation ein Gemisch von Toluol und Zimtalkohol verwendet wird. Besser scheint zur Ermittlung des tatsächlichen Gehalts an freiem Wasser die Reaktion nach *K. Fischer*⁵²⁾, welche die genannten Autoren zwar ebenfalls verwendeten, deren Werte ihnen jedoch zu niedrig erschienen. Sie schlossen daraus auf die Anwesenheit von „freiem“ neben „gebundenem“ Wasser, wobei das letztere aber auch das bei der Destillations-Methode entstehende Reaktionswasser einschließen wird. *Bentz* und *Neville* zeigten weiterhin, wie man den Wassergehalt in Resolen auch durch Messungen des Wasserdampfdrucks bestimmen kann.

³⁸⁾ Brit. Plastics 20, 50, 108 [1948].

³⁹⁾ Ind. Engng. Chem. 39, 1288 [1947].

⁴⁰⁾ Brit. Plastics 20, 316 [1948].

⁴¹⁾ Trans. Electrochem. Soc. 90, 24 [1946]; (Kunststoffe 37, 134 [1947]).

⁴²⁾ DRP. 642886, 645112 (W. Reppe u. E. Keyssner, 1932).

⁴³⁾ „Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds“, S. 15. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.

⁴⁴⁾ In K. Ziegler: „Präparative organische Chemie“, Teil I, S. 16, Wiesbaden 1948.

⁴⁵⁾ N. J. L. Megson, Brit. Plastics 20, 27 [1948]; (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3, 194 [1949]).

⁴⁶⁾ A. O. Zoss, W. E. Hanford u. C. E. Schildknecht, Ind. Engng. Chem. 41, 73 [1949]; J. W. Le Maistre u. R. B. Seymour, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1776 [1948].

⁴⁷⁾ G. P. Smith, J. C. Ambelang u. G. W. Gottschalk, Ind. Engng. Chem. 38, 1166 [1946].

⁴⁸⁾ C. S. Marvel, R. J. Gander u. R. R. Chambers, J. Polym. Sci. 4, 689 [1949].

⁴⁹⁾ Kunststoffe 34, 71, 127 [1944].

⁵⁰⁾ „Chemie der Phenolharze“ S. 171.

⁵¹⁾ J. Polym. Sci. 4, 673 [1949]; (Kunststoffe 40, 267 [1950]).

⁵²⁾ K. Fischer, diese Ztschr. 48, 394 [1935].

³¹⁾ Vgl. K. Hultsch: „Chemie der Phenolharze“.

³²⁾ K. Hultsch, diese Ztschr. 61, 93 [1949].

³³⁾ Kongreßbuch des I. Internationalen Kongresses der Anstrichfarben-Industrie, S. 515, Paris 1947; Peintures-Pigments-Vernis 23, 236 [1947]; 25, 419 [1949]; (Kunststoffe 39, 294 [1949]).

³⁴⁾ C. P. A. Kappelmeier u. J. H. van der Neut, Peintures-Pigments-Vernis 25, 417 [1949]; 26, 29 [1950].

³⁵⁾ Kunststoffe 37, 75 [1947].

³⁶⁾ Kunststoffe 38, 25, 221 [1948].

³⁷⁾ Kunststoffe 39, 237 [1949].

Für die Bestimmung der Methylol-Gruppen in Resolen lieferte ein jodometrisches Verfahren zumindestens bei Modells-substanzen gute Werte⁵³⁾. Eine Methode zur Ermittlung des Gehalts an Dimethylen-Ätherbrücken in Phenolharzen⁵⁴⁾ beruht auf deren Verseifung mit HBr und anschließender Bestimmung des dabei freiwerdenden Wassers mittels des Fischerschen Reagenzes⁵²⁾. Die HBr-Verseifung und die Feststellung von „Bromwerten“ war vorher schon von A. Zinke⁵⁵⁾ zur quantitativen Bestimmung der Äther-Brücken herangezogen worden. M. M. Sprung und M. T. Gladstone⁵⁶⁾ bedienten sich einer verbesserten Bromierungs-Methode zum Studium der Kinetik einiger Kondensationsvorgänge des Saligenins.

Unter den physikalischen Methoden zum Nachweis bestimmter Gruppen in löslichen Phenolharzen sei vor allem auf die Aufnahme von Schwingungsspektren hingewiesen. Beispielsweise konnten Richards und Thompson⁵⁷⁾ mit Hilfe von Infrarot-Spektren das Vorliegen intramolekularer Wasserstoff-Brücken an einfachen Phenolharz-Bestandteilen nachweisen. Auch die

⁵³⁾ H. S. Lilley u. D. W. J. Osmond, J. Soc. chem. Ind. 66, 340 [1947]; (Kunststoffe 39, 103 [1949]).

⁵⁴⁾ H. S. Lilley u. D. W. J. Osmond, J. Soc. chem. Ind. 66, 425 [1947]; (Kunststoffe 39, 103 [1949]).

⁵⁵⁾ A. Zinke u. E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 264 [1944].

⁵⁶⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 2907 [1949].

⁵⁷⁾ H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1947, 293; R. E. Richards u. H. W. Thompson, ebenda 1947, 1260.

bereits erwähnten spektralanalytischen Arbeiten zur Strukturermittlung des „Koresins“⁴⁸⁾ sowie der Nachweis von Chroman-Ringen in den Reaktionsprodukten aus Kautschuk⁵⁸⁾ und Saligenin lassen sich in diesem Zusammenhang anführen.

Weitere Probleme

Die moderne Phenolharzchemie hat zahlreiche Wege gezeigt, auf denen sich die einzelnen Harze bilden können und werden. Sie hat vor allem aber auch offenkundig werden lassen, wie vielerlei Arten von äußerlich zwar ähnlichen, in ihrem chemischen Aufbau aber doch recht unterschiedlichen Phenolharzen zu erwarten sind. Diese soweit als zweckdienlich auseinanderzuhalten und ihren Aufbau unmittelbar zu beweisen, erscheint als wichtiges Ziel künftiger Arbeiten. Zu diesem Zweck werden auch weitere Analysemethoden entwickelt werden müssen – eine Aufgabe, die selbst bei guter Kenntnis der gesamten Phenolharzchemie nicht zu unterschätzende Schwierigkeiten birgt. Schließlich wird auch die Terminologie auf dem Phenolharzgebiet den fortgeschrittenen Erkenntnissen sich anpassen müssen und in mancherlei Hinsicht eine Neuordnung der Begriffe erfordern, wofür bereits Ansätze vorliegen^{18,31)}.

Eingeg. am 25. September 1950

[A 318]

⁵⁸⁾ J. I. Cunneen, E. H. Farmer u. H. P. Koch, ebenda 1943, 472; (Kunststoffe 34, 106 [1944]).

Über Retentionsanalyse IV*)

Quantitative Bestimmung von Aminosäuren mit der verbesserten Retentionstechnik

Von Prof. Dr. Th. WIELAND und LISELOTTE WIRTH

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz und Max Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Streifenförmiges Auftragen der Substanz vor der Papierchromatographie und -ionophorese ermöglicht mit erhöhter Genauigkeit die retentiometrische Bestimmung verschiedener Aminosäure-Gemische, wie an Beispielen gezeigt wird.

Bei der von Th. Wieland und E. Fischer¹⁾ beschriebenen Retentionsanalyse erhält man eine quantitative Aussage über die Menge an einem Stoff, der sich als Flecken auf Filtrierpapier befindet dadurch, daß man eine geeignete Reagenslösung darüber hinweg-sickern läßt. Dann bildet sich über dem Flecken eine charakteristische Lücke aus, deren Flächeninhalt der Substanzkonzentration proportional ist. Handelt es sich nun darum, mehrere Stoffe nebeneinander zu bestimmen, die in ihrer Konzentration sehr verschieden sind, so gibt sich die Grenze der Leistungsfähigkeit der beschriebenen Analysetechnik bald zu erkennen. So kommt es z. B. vor, daß eine größere Substanzmenge noch lange nicht ausreagiert hat, wenn in einem daneben liegenden Fleck kleiner Substanzkonzentration die Reaktion mit der Retentionslösung schon längst stattgefunden hat. Durch Anwendung eines Kunstgriffs, nämlich der streifen-artigen Aufbringung der Substanzen auf das Papier, haben wir diesen Nachteil zu beseitigen vermocht. In der vorhergehenden Arbeit, die von der quantitativen Auswertung von Eiweiß-elektropherogrammen mit dieser verbesserten Retentionstechnik handelt²⁾, ist die Berechnungsweise genauer beschrieben, die man anwenden muß, um von den erhaltenen Frontverlaufskurven zu wahren Konzentrationskurven zu gelangen.

Wir haben nun die Vorteile der neuen Technik auch an Gemischen von Aminosäuren, die durch Papierchromatographie oder Papier-ionophorese³⁾ getrennt wurden, zeigen können. Außer bei diesen leistet die Retentionsanalyse auch bei der quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen und -ionopherogrammen von Oxycarbonsäuren wertvolle Dienste. Weiterhin haben wir das Verhalten einiger Purine untersucht, die sich ebenfalls auf diese Weise quantitativ bestimmen lassen, und sind z. Z. mit der Untersuchung der Analysenmöglichkeiten von Gemischen organischer Phosphate beschäftigt, nachdem sich gezeigt hat, daß

auch diese Stoffklasse der neuen Methode zugänglich ist. Über diese Untersuchungen soll später mit U. Feld und S. M. Flintje berichtet werden.

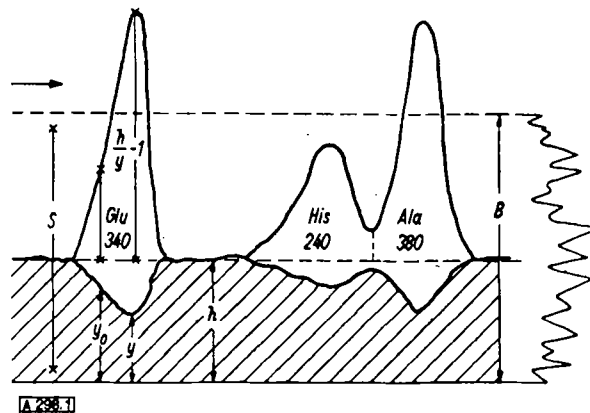


Bild 1

Retentiographie eines Papierchromatogramms von Glutaminsäure, Histidin und Alanin. S = Startlinie, B = Breite des Papierbandes, h = Aufstiegshöhe des Cu im Papier, y, y₀ = Aufstiegshöhe des Cu im Aminosäure-haltigen Bezirk. → = Chromatographierichtung

Bild 1 stellt die Auswertung eines Papierchromatogramms von 3 Aminosäuren dar. Dazu war eine je 0,5proz. wäßrige Lösung von Glutaminsäure, Histidin-monohydrochlorid H₂O und Alanin aus einer Kapillarpipette in Form eines etwa 5 mm breiten und 9 cm langen Querstreifens ans obere Ende eines 10 cm breiten und 40 cm langen Bandes aus Whatmanpapier (Nr. 1) gebracht worden (Starts' lle S). Daraufhin wurde absteigend mit einem Gemisch von Äthylenglykol-monoäthyläther (80 Vol) + konz. wäbr. Ammoniak (20 Vol) chromatographiert. Nach dem Trocknen bei 100° rollten wir den Streifen zu einem Zylinder und stellten diesen im Exsiccator in eine große Kristallisierschale, in der sich einige Millimeter hoch die Reagenslösung (0,5 g Kupferacetat in 5 cm³ Wasser gelöst, dann mit Tetrahydrofuran auf 100 cm³ aufgefüllt

*) 111. Mitt. s. Fußnote 2).

¹⁾ Th. Wieland u. E. Fischer, Naturwiss. 35, 29 [1948]; diese Ztschr. 60, 313 [1948].

²⁾ Th. Wieland u. L. Wirth, diese Ztschr. 62, 473 [1950].

³⁾ Th. Wieland u. E. Fischer, Naturwiss. 35, 29 [1948].