

Kolloquium über die Chemie der Phenolharze

am 8. Februar 1954 in Mainz

H. MEIS, Letmathe: *Phenol-Synthese nach dem Cumol-Verfahren.*

Das Verfahren zur Herstellung von Phenol über Isopropylbenzol (Cumol) wurde zuerst von Hock¹⁾ beschrieben. Technische Entwicklungsarbeiten griffen dann die Hercules Powder Co. in USA zusammen mit *Distillers Ltd.* auf.

In Deutschland befaßten sich die *Hibernia Bergbau AG.* und die *Rütgerswerke AG.* mit der neuen Synthese. Als ein Gemeinschaftsunternehmen dieser Gesellschaften, zusammen mit der *Harpener Bergbau AG.*, wird die *Phenol-Chemie G.m.b.H.* in Zweckel in Kürze den Betrieb aufnehmen.

Der Prozeß umfaßt drei Verfahrensstufen:

1.) Cumol wird durch Alkylierung von Benzol mit Propylen in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Aluminiumchlorid oder Phosphorsäure, hergestellt.

2.) Cumol wird mit Sauerstoff zum tert. Hydroperoxyd oxydiert. Dieses ist bis zu bestimmten Konzentrationen in Lösung beständig; in Gegenwart von Säuren wird es spontan zu Phenol und Aceton zerlegt. Die Umsetzung des Cumols wird bis zu einer optimalen Hydroperoxyd-Ausbeute getrieben; unverändertes Cumol wird rückgewonnen und wiederverwendet. Ein Verfahren arbeitet z. B. mit Destillation im Hochvakuum zur Abtrennung des Cumols vom Hydroperoxyd, andere nehmen die Zersetzung des Hydroperoxyds in Cumol-Lösung vor und trennen dann unverändertes Isopropylbenzol von den Spaltprodukten. Während der Oxydation wird ein alkalischer pH-Wert eingehalten. Technisch bevorzugt wird für die Zerlegungsreaktion Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Arbeiten der *Hibernia Bergbau AG.* brachten erhebliche Fortschritte in der Beschleunigung des Oxydationsverlaufs durch Verwendung von Ozon-haltigem Sauerstoff.

3.) Die Gewinnung der reinen Substanzen stellt große Anforderungen an die Destillationseinrichtungen. Diese müssen das nicht umgesetzte Cumol praktisch von Aceton, Phenol und von Nebenprodukten befreien.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird stark von dem Aceton-Erlös beeinflußt, da Aceton in erheblichen Mengen anfällt.

Aussprache:

Neben dem Cumolhydroperoxyd bildet sich das Phenyldimethylcarbinol, das unter geeigneten Bedingungen in Gegenwart metallischer O₂-Überträger zum Hauptprodukt wird. Die Frage nach der Möglichkeit einer Reindarstellung von α-Methylstyrol aus dem Carbinol (*Cyrax*) wird bejaht (*Meis*). Danach wurde der radikalische Mechanismus der Cumol-Autoxidation als Autokatalyse diskutiert, wofür die Beschleunigung der Reaktion durch Cumolhydroperoxyd sowie durch Ozon spricht und wobei über Cumyl-Radikale eine Radikalkettenoxydation ablaufen soll (*Kern, Meis und Spielberg*).

M. GROSSMANN, Mainz: *Dehalogenierung von Chlorphenolalkoholen²⁾.*

K. HULTZSCH, Wiesbaden-Biebrich: *Über die Bedeutung von Modellreaktionen für die Phenolharzchemie.*

Die Struktur der unlöslichen Phenolharz-Resite wurde weitgehend mit Hilfe von Modellverbindungen erforscht. Modellreaktionen werden aber oft überbewertet oder zu sehr verallgemeinert. Es wurde erörtert, welche Rolle die verschiedenen, bisher untersuchten Phenolharz-Reaktionen in der Praxis tatsächlich spielen dürften.

Man befaßt sich z. Zt. vielfach mit den niedermolekularen Anfangs-Kondensaten, vor allem auch mit denen des trifunktionalen Phenols selbst. Z. B. wurde von verschiedenen Forschern die mit Säuren herbeigeführte Phenol-Formaldehyd-Kondensation näher studiert. Als wesentliche Erkenntnis kann das Auftreten von Phenolalkoholen, u. U. selbst von Phenoltrialkohol, als Zwischenstufen auch bei der Novolak-Bildung, als gesichert gelten. Wesentlichen Anteil an derartigen Studien hat heute die Papierchromatographie³⁾. Für diese Studien, sowie auch für spektrographische und andere physikalische Untersuchungen benötigt man niedermolekulare Phenol-Formaldehyd-Reaktionsprodukte in reiner Form. Ihre Darstellung bietet meist erhebliche Schwierigkeiten und erfordert spezielle synthetische Methoden.

Andererseits ist es gelungen, alkalisches kondensierte Phenol-Formaldehyd-Reaktionsgemische unmittelbar aufzutrennen. Dabei konnte neben den übrigen Phenolalkoholen auch der lange gesuchte Phenoltrialkohol in guter Ausbeute gefaßt werden.

Zur Bestätigung der modellmäßig erforschten Struktur der technischen Phenolharze müssen künftig in verstärktem Maße

¹⁾ H. Hock u. S. Lang, Ber. dtsc. chem. Ges. 77, 257 [1944].

²⁾ H. Kammerer u. M. Grossmann, Chem. Ber. 86, 1492 [1953].

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 170 [1954].

analytische Methoden sowie physikalische Prüfungen herangezogen und weiterentwickelt werden.

Aussprache:

Diskutiert wurden analytische Methoden zur Bestimmung von Oxymethyl-Gruppen neben Dimethylether-Gruppen (*Ziegler*) und phenolischen Hydroxyl-Gruppen (*Freudenberg, Kammerer*). Bei der Frage nach Methylol-Gruppen in Novolaken (*Kern, F. H. Müller*) wird auf das Auftreten von Oxymethyl-Gruppen nur zu Beginn der Kondensation in saurem Medium hingewiesen (*Hultsch*). Bei der Unterscheidung von Oxymethyl-Gruppen und phenolischen Hydroxyl-Gruppen (*Freudenberg*) werden neben physikalischen Methoden das verschiedene Reaktionsverhalten prim. Alkohol-Gruppen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht diskutiert. Die Brauchbarkeit des Diazomethans bei dieser Unterscheidung wird verneint (*Freudenberg*). Dann wird auf sterische Faktoren bei der Reaktion phenolischer Hydroxyl-Gruppen hingewiesen (*Wegler*). Bei den Modellversuchen zur Phenolharzchemie sollten die Versuche von *Koechner* und der älteren Phenolharzchemiker nicht vergessen werden (*Raschig*). Die Bildung der Phenolalkohole wird als Additionsreaktion angesehen, die bei verschiedenem pH nur graduelle Unterschiede aufweist, während die Weiterkondensation der Phenolalkohole als Kondensationsreaktion in alkalischer oder saurer Lösung prinzipiell verschieden sei (*Greif*).

K. FREUDENBERG, Heidelberg: *Oxyzimtalkohole und die Zwischenstufen bei der Bildung des Lignins.*

Vortr. vergleicht die Oxyzimalkohole mit den Oxybenzylalkoholen. Die ersteren sind der Dehydrierungspolymerisation oder Kondensation fähig, die zum Lignin führt. Von den bimolekularen Zwischenstufen der Lignin-Bildung sind die zwei Hauptsächlichen kristallinisch erfaßt, der Dehydro-diconiferylalkohol und das *dl*-Pinoresinol. Ein drittes Zwischenprodukt, das noch nicht aufgeklärt ist, enthält eine Guajacylcarbinol-Gruppe. Im Gegensatz zu den Zimtalkoholen selbst, insbes. dem Coniferylalkohol, der als primärer Baustein des Lignins bezeichnet wird, sind diese Zwischenprodukte die sek. Bausteine. Sie werden ihrerseits durch Dehydrierung zu Lignin kondensiert. Vortr. erörterte die mesomeren und isomeren Formen der Radikale des dehydrierten Coniferylalkohols, die zur Bildung der sek. Bausteine führen und ihre Bildung erklären. Dabei wird die Frage aufgeworfen, ob durch die Gegenwart dieser Radikale der Coniferylalkohol zum Teil zu echter Polymerisation gezwungen wird. Die durch sehr verdünnte Säuren schon bei Zimmertemperatur eintretende Polymerisation des Coniferylalkohols scheint der Styrol-Polymerisation zu entsprechen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß niedere Polymerivate dieser Art in geringem Maße zwischen die Dehydrierungspolymerivate des Lignins eingestreut sind.

Im übrigen wird auf eine Zusammenfassung verwiesen, die demnächst in *Zechmeisters*: „Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe“ erscheint.

Aussprache:

Nach dem Erörtern der Möglichkeit einer Radikalkettenpolymerisation bei Oxyzimalkoholen in Gegenwart der phenolischen Hydroxyl-Gruppe als inhibierende Gruppe (*Freudenberg, Kern*) wird auf die Möglichkeit einer Ionenkettenpolymerisation hingewiesen (*Hermann*), wobei phenolische Hydroxyl-Gruppen keinen hemmenden Einfluß haben. Die Polykondensation der Oxybenzylalkohole verläuft mit, die der Oxyzimalkohole dagegen ohne Wasserabspaltung, wie Versuche mit Coniferylalkohol zeigen, dessen Methylol-Gruppe mit ¹⁴C markiert wurde und nach der dehydrierenden Polymerisation als aktiver CH₂O abgespalten werden kann (*Freudenberg*⁴⁾). Der Versuch, Radikalestellen mit *Fremi*-Salz ON(SO₃K)₂ abzufangen, verletzt wegen der starken Dehydrierwirkung ergebnislos. Da der Coniferylalkohol einerseits ein Phenol und andererseits eine ungesättigte Verbindung ist, käme eine Heteroaddition in Betracht (*Hultsch*); aber die Zahl der phenolischen Hydroxyl-Gruppen bleibt während der Kondensation unverändert (*Freudenberg*). Eine Polyaddition könnte bei Di- oder Trimeren stehenbleiben, danach die Dehydrase einwirken und die Polyaddition weiterlaufen, so daß sich die Frage nach der Reihenfolge der in Betracht kommenden Teilreaktionen ergibt (*Wegler*). Schließlich wird auf die Ascorbinsäure im Cambalsäft der Coniferen verwiesen, so daß mit molekularem Sauerstoff eine redox-beschleunigte Polymerisation möglich wäre (*Sohn*).

E. ZIEGLER, Graz: *Über cyclische Phenol-Formaldehyd-Kondensate.*

Bei der Härtung von technischen Resolen in trocknenden Ölen (auch Paraffinöl) entstehen nur dann klare Endprodukte, wenn die benutzten Resole reinlich von Alkalien befreit sind. Sonst bilden sich unter Ausscheidung kristalliner Verbindungen trübe Endprodukte. Die auffallenden Eigenschaften (hochschmelzend, schwerlöslich) dieser Kristallitate ließen vermuten, daß es sich um aus vier Kernen aufgebauten cyclischen Produkten⁵⁾ handle.

Um nun wenigstens einen indirekten Beweis für die cyclische Struktur dieser Stoffe zu erhalten, haben A. Zinke⁶⁾ und Mitarbeiter ihre Eigenschaften und ihr Verhalten mit jenen von Mehr-

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 109 [1954].

⁵⁾ A. Zinke u. E. Ziegler, Ber. dtsc. chem. Ges. 74, 264 [1944].

⁶⁾ Mh. Chem. 83, 1213 [1952].

kernverbindungen verglichen, deren linearer Bau einwandfrei feststeht. Als Modellsubstanzen dienten vorerst die Abkömmlinge des p-tert. Butylphenols. Das physikalische und chemische Verhalten des cyclischen Produktes war von dem der kettenförmig gebauten Polymethylenphenole völlig verschieden. Das Tetraacetat einer aus Octylphenol dargestellten Vierringverbindung gab bei der Mol.Gew.-Bestimmung nahezu den errechneten Wert.

Während z. B. Oxyethyl-Derivate des p-Phenyl-, p-Cyclohexyl-, p-Benzyl- und p-Amyl-phenols einer solchen alkalischen Cyclisierung (je 4 Isomere möglich) leicht zugänglich sind, ist dies bei Abkömmlingen des o-Kresols anscheinend nicht der Fall. Erklärlich wird dieses unterschiedliche Verhalten aus der räumlichen Lagerung der vier Phenolkerne im Ring. Sie bilden nämlich eine abgestumpfte Pyramide (R. Ott und A. Zinke, unveröffentlicht). Da im letzteren Falle vorwiegend eine p,p-o, o-p, p-o, o-Verknüpfung (es wären insgesamt 18 Isomere möglich) zu erwarten, auf Grund von Modellbetrachtungen aber eine solche nicht realisierbar ist, besteht kaum eine Tendenz zur Ringbildung.

Aussprache:

Es werden die cyclischen Phenol-Formaldehyd-Kondensate mit den Schardinger-Dextrinen verglichen und auf mögliche Einschlußverbindungen z. B. mit Chloroform oder Jod hingewiesen (Freudenberg). Aber viele Versuche scheitern an der Unlöslichkeit dieser Produkte (Ziegler).

H. KÄMMERER, Mainz: Über die Darstellung polymereinheitlicher und polymerisomerer Phenolformaldehyd-Polykondensate.

Nach Erläuterung der Polymereinheitlichkeit und Polymerisomerie an Polymerisaten wird die Darstellung polymereinheitlicher Polykondensate aus 2,1¹, 3¹-Trioxy-1,3,5-trimethylbenzol (p-Kresoldialkohol) und polymerisomeren Polykondensate aus 2,1¹, 3¹, 5¹-Tetraoxy-1,3,5-trimethylbenzol (Phenoltrialkohol) angegeben. Die Darstellung gelingt bei Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen wie Ausschalten geringster Alkaligehalte durch sorgfältige Reinigung der kristallinen Ausgangsverbindungen und Verwenden von Platin oder Silber als Gefäßmaterial bei Schmelzkondensationen unter Stickstoff bei 130 °C.

Die Polymereinheitlichkeit bei den Polykondensaten aus p-Kresoldialkohol erlaubt folgende Konstitutionsangaben (Beispiel): 78,8 % der ursprünglichen Oxyethyl-Gruppen wurden durch Bildung von Dimethylen-Ätherbrücken verbraucht; 21,2 % liegen als freie Oxyethyl-Gruppen vor. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt 4,7; Fehlstellen: auf 1000 Dimethylen-Ätherbrücken kommt höchstens eine Methylen-Brücke oder höchstens 0,5 % der Oxyethyl-Gruppen haben unter Formaldehyd-Abspaltung reagiert. Entsprechend können Konstitutionsangaben über Polykondensate aus Phenoltrialkohol gemacht werden. Diese Polykondensate sind aber nicht polymereinheitlich, sondern nur polyisomer, weil die Oxyethyl-Gruppen dreifach zu reagieren vermögen: zwei ortho-Oxyethyl-Gruppen untereinander, eine ortho- mit einer para-Oxyethyl-Gruppe und para-Oxyethyl-Gruppen untereinander.

Für die Polymereinheitlichkeit bzw. Polymerisomerie der Polykondensate können angeführt werden: Analyse des Kondensats und der Spaltprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, Analyse der durch gasförmiges HBr aufgespaltenen Kondensate und die Stickstoff-Analyse der mit Phenylisocyanat durch polymeranalogem Umsatz erhaltenen Polyurethane.

Aussprache:

Die Reaktion des Phenoltrialkohols, bei der die abgespaltene Wassermenge der quantitativen Bildung von Dimethylen-Ätherbrücken aus den Oxyethyl-Gruppen entspricht, scheint aus räumlichen Gründen schwierig zu sein; es liegen hier streng definierte, dreidimensionale Kondensate bekannten Baues vor (Kern). Die Wasserabspaltung wird durch die quantitative HBr-Aufspaltung der Polykondensate bestätigt (Kämmerer); der in festem Zustand kondensierende Xylenoltrialkohol (F_p 170 °C) zeigt dieselben Verhältnisse (Reese). Es ist zu erwarten, daß die Papierchromatographie über den Kondensationsverlauf nähere Aufklärung bringt (Reese).

J. de JONGE, Eindhoven: Die Reaktion von Phenol und Formaldehyd in verdünnter Lösung. (nach Arbeiten von J. I. de Jong, J. de Jonge und R. Dijkstra).

Die Reaktion von Phenol und Formaldehyd führt zuerst zum Eintritt einer Methylol-Gruppe in den aromatischen Kern. Diese Reaktion wurde in verd. wässriger Lösung (0,1–0,4 molar) von p_H 2–11 bei 40–90 °C untersucht.

Das Fortschreiten der Methylolierungsreaktion wurde gemessen durch Bestimmung der jeweiligen Konzentration des freien Formaldehyds mit Kaliumcyanid und Rücktitration mit Quecksilbernitrat in Proben des Reaktionsgemisches^{a)}. Die Reaktion wurde nur bis etwa 10 % Umsatz verfolgt, um einen Einfluß der Bildung von Dialkoholen oder von Kondensationsreaktionen auf die Geschwindigkeit vernachlässigen zu können.

^{a)} H. Staudinger, Makromol. Chem. 1, 12 [1947].

^{b)} J. I. de Jong, Rec. trav. chim. Pays-Bas 72, 356 [1953].

Die Geschwindigkeit läßt sich aus der Tangente an der Umsatzkurve im Zeitpunkt Null berechnen. Sowohl im sauren als auch im alkalischen Gebiet wurde durch Änderung der Anfangskonzentrationen gefunden, daß die Geschwindigkeit proportional der Konzentration des Phenols und Formaldehyds war, also eine bimolekulare Reaktion vorliegt.

Unterhalb $p_H = 4$ war die Geschwindigkeit proportional der H⁺-Ionenkonzentration und oberhalb $p_H = 5$ bis etwa $p_H = 9$ wurde eine Proportionalität mit der OH⁻-Ionenkonzentration gefunden. Das Minimum der Geschwindigkeit liegt bei etwa $p_H = 4,5$ ^{b)}.

Im sauren Gebiet werden die durch H⁺-Ionen aktivierten Formaldehyd-Moleküle mit den Phenol-Molekülen reagieren; die ersten liegen in einem vorgesetzten Gleichgewicht vor. Oberhalb $p_H = 4,5$ reagieren Phenolat-Ionen, die ebenfalls in einem vorgesetzten Gleichgewicht vorliegen, mit Formaldehyd.

Es ist also zu erwarten, daß oberhalb etwa $p_H = 9$ die Geschwindigkeit nicht länger proportional der OH⁻-Ionenkonzentration ist, sondern einen Sättigungswert erreichen wird bei etwa $p_H = 11$ (Phenol hat einen p_K -Wert von 9,86). Dies wurde in Messungen bei 38 °C auch tatsächlich gefunden. Das Abtrennen des H⁺-Ions vom aromatischen Kern verläuft relativ leicht und schnell, ein Einfluß der Pufferkonzentration auf die Geschwindigkeit wurde nicht gefunden.

Eine Forderung des diskutierten Mechanismus ist weiter, daß bei einer gewissen Temperatur das Verhältnis von ortho- und para-Substitution in Phenol im alkalischen und im sauren Gebiet konstant sei; Experimente bei 90 °C im Gebiet $p_H = 5,5$ –7,5 bestätigen dies. Das Verhältnis von ortho- und para-Substitution wurde spektrophotometrisch bestimmt unter Benutzung des Farbumschieds von ortho- und para-Methylophenol bei Zusatz von Eisen(III)-Salz.

Aussprache:

Die Frage nach der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von o- zu p-Kondensation (Moroni) wird bejaht (De Jonge). Eingehend diskutiert wurde die Beeinflussung des p_H durch den Formaldehyd, die Pufferung, die Bildung von Di- und mehrwertigen Phenolalkoholen (Kern, De Jonge). Die Deutung der vermindernden Aktionsgeschwindigkeit bei $p_H > 9$ als Folge einer Cannizzaro-Reaktion (Reese) wird abgelehnt.

HANS FRIEDRICH MÜLLER, Stuttgart: Zusammenhänge zwischen Aufbau und technischem Verhalten bei Phenolharzen.

Technische Phenolformaldehydharze bestehen aus einem Gemisch verschiedenster Kondensationsstufen. Die Anteile der verschiedenen Harzbestandteile am Gesamtharz lassen sich durch fraktionierte Ausfällung aus alkalischer Lösung festlegen.

Anhaltspunkte über Zusammenhänge zwischen Harzaufbau und technischem Verhalten lassen sich gewinnen, wenn man die Harze nach der Kondensation in sehr weit gefaßte Fraktionen zerlegt und diese „Fraktionsharze“ unter gleichen Bedingungen weiterverarbeitet. So wird erkennbar, daß bei der Säurehärtung flüssiger Resole die wasserlöslichen Anfangskondensationsprodukte außerordentlich rasch und unter starker Wärmeentwicklung erhärten, während die höhermolekularen Harzanteile wesentlich langsamer und unter geringer Temperatursteigerung im Harz in den festen Zustand übergehen. Die mechanische Festigkeit der Härtungsprodukte sinkt mit steigendem Molekulargewicht beträchtlich.

Bei Resolen zeigte sich, daß zwischen ihrer Wärmeentwicklung bei der Säurehärtung und dem Gehalt an freiem Phenol eine direkte Abhängigkeit besteht. Feste Härtungsprodukte sind nur dann zu erwarten, wenn das Resol einen genügend hohen Anteil reaktionsfähiger Harzkörper mit relativ niedrigem Molekulargewicht enthält und das gebildete Reaktionswasser in der Kälte vom Harz aufgenommen werden kann.

Auch bei den heiß-härtenden Phenolharzen führten Versuche mit Fraktionsharzen aus Resolen und Novolaken zu wichtigen Erkenntnissen. Mit steigendem Durchschnittsmolekulargewicht nimmt bei Resolen wie bei Novolaken die Härtungsgeschwindigkeit der Preßmassen zu, während die Fließfähigkeit vermindert wird. Gleichzeitig sinkt bei den Resolmassen auch die mechanische Festigkeit der Preßlinge ab. Bei den Novolakmassen dagegen ist die mittlere Molekulgröße des Harzes ohne nennenswerten Einfluß auf die Festigkeit der Preßkörper.

Diese Abhängigkeiten ließen sich auch feststellen, wenn Resole und Novolake als Gesamtharze verwendet wurden. Bei der Preßmassenherstellung sind Harze mit einem durchschnittlich mittleren Molekulargewicht am günstigsten, während Harze mit einem hohen Gehalt an niedrig- oder hochmolekularen Kondensationsstufen die Eigenschaften der Preßkörper verschlechtern.

Aussprache:

Nach der Besprechung der Bedingungen und möglicher Nebenreaktionen bei der fraktionierenden Fällung (Dall'Asta, Kern, H. F. Müller) wird die Frage nach einer Untersuchung der Kinetik der dargelegten Reaktionsverläufe unter Annahme von Additionsverbindungen (v. Euler) verneint. Kern und Kämmerer [VB 550]

^{a)} J. I. de Jong u. J. de Jonge, ebenda 72, 499 [1953].