

Über Phenol-Formaldehyd-Kondensate definierter Konstitution und einheitlicher Molekelgröße

Ein Beitrag zur Frage der Konstitution der Phenol-Formaldehyd-Kondensate

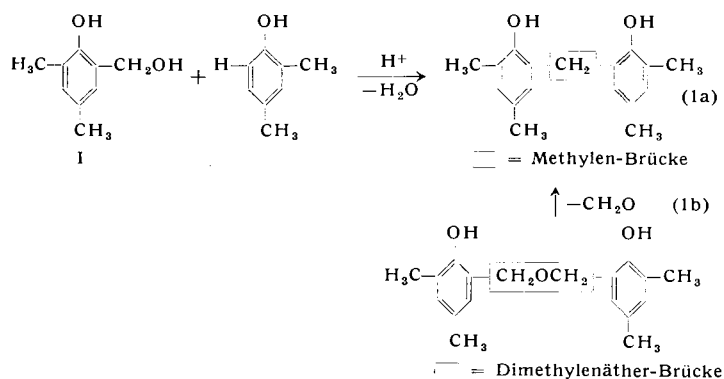
Von Prof. Dr. H. KÄMMERER

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Gewöhnliche Phenol-Formaldehyd-Kondensate sind polymolekular und je nach den Reaktionsbedingungen in ihrem Aufbau ungleichförmig, indem sie von Molekel zu Molekel verschiedene Gruppierungen enthalten. Es wird zunächst die Darstellung von Oxymethyl-phenolen, oft Ausgangsverbindungen für Phenol-Formaldehyd-Kondensate, geschildert. Danach folgen der Aufbau molekular-einheitlicher Kondensate definierter Konstitution sowie der Aufbau von linear bzw. räumlich vernetzten Poly-oxybenzyläthern, d. h. von molekular-uneinheitlichen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, die aber aus gleichförmigen, einheitlichen Bausteinen bestehen. Diese Produkte ermöglichen eine leichte und eindeutige Untersuchung der Zusammenhänge von physikalischen sowie chemischen Eigenschaften mit der Konstitution von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten.

Einleitung

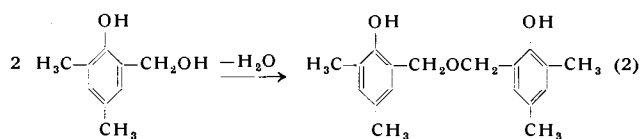
Phenol-Formaldehyd-Kondensate, die niedermolekular, höhermolekular und in einem sog. Endzustand makromolekular vorliegen können, besitzen gewöhnlich weder einheitliches Molekulargewicht noch einheitliche Konstitution. Die Kondensation des Phenols mit Formaldehyd kann auf der Stufe kristallisierter Oxymethyl-phenole (Phenolalkohole) abgefangen werden. Hierbei fallen gewöhnlich je nach der Art des Phenols und der Reaktionsbedingungen schwierig zu trennende Gemische von Phenolalkoholen an. Geeignete Phenolalkohole können neutral, sauer oder alkalisch zu den höhermolekularen und makromolekularen Produkten weiterkondensiert werden, die man auch erreicht, ohne die Phenolalkohole als Zwischenverbindungen abzutrennen. Um nun die Bildung von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten leichter verfolgen zu können oder um die dabei entstehenden Strukturgruppen zu ermitteln, ist man vielfach von Phenolalkoholen ausgegangen. Im letzteren Falle wurden Phenole bzw. Oxymethyl-phenole bevorzugt, die zu niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten führten und deshalb mit den gewohnten Methoden der organischen Chemie noch zu untersuchen waren. Dabei stellte sich heraus, daß Phenole vielfältig



mit Formaldehyd kondensiert werden können¹⁾. Am häufigsten dürften in einem Kondensat die Phenol-Reste über Methylen-Brücken verknüpft sein, die aus einem Oxymethyl-phenol (I) und einem Phenol in saurem Medium (Gleichung 1a), aus Phenolalkoholen in alkalischem Medium oder aus Oxybenzyläthern durch Formaldehyd-Abspaltung (Gleichung 1b) entstehen können.

¹⁾ Vgl. z. B. a) K. Hultsch: Chemie der Phenolharze, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1950; vgl. auch diese Ztschr. 63, 168 [1951]. b) R. W. Martin: The Chemistry of Phenolic Resins, Vlg. John Wiley & Sons, New York 1956.

Bei Temperaturen unter 150 °C und unter Ausschluß von Säuren und Basen werden die Phenol-Reste der Oxymethyl-phenole über Dimethylen-äther-Brücken verknüpft.

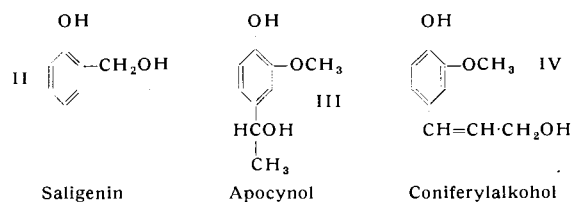


Daneben spielen sich, bevorzugt bei höherer Temperatur, Oxydo-reduktions-, Polymerisations- und Cyclisierungs-Reaktionen ab. Schließlich finden auch Abbau-Reaktionen statt.

Wegen der vielfältigen Kondensationsmöglichkeiten zwischen Phenol und Formaldehyd ist z. Zt. eine vollständige Konstitutionsermittlung eines technischen Phenol-Formaldehyd-Kondensates kaum möglich. Um zu einer derartigen Konstitutionsermittlung beitragen zu können, hat man versucht, Phenol-Formaldehyd-Kondensate mit einheitlichem Molekulargewicht und einheitlicher Konstitution herzustellen. An diesen Produkten läßt sich der Zusammenhang von Molekulargewicht bzw. Konstitution mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften leichter und eindeutiger untersuchen²⁾ (vgl. die folgenden Abschnitte).

Darstellung von Oxymethyl-phenolen (Phenolalkoholen), insbesondere mit Hilfe der hydrierenden Enthologenierung

Als „Phenolalkohole“ kann man Alkohole zusammenfassen, die eine Oxyphenyl-Gruppe enthalten (II bis IV).



Das Synonym Oxyphenylparaffin-alkohole³⁾ für Phenolalkohole hat schon einschränkenden Sinn. Die manchmal anzutreffende Gleichsetzung der Oxymethylphenole mit Phenolalkoholen betrifft

²⁾ Hierzu z. B. Chem. and Ind. 1957, 657; R. W. Hall, D. Fraser, A. L. J. Raum u. P. A. Jenkins: Bericht von einer Tagung (London, 26. 2. 1957) über „Structure and Reactivity of Phenol-Formaldehyde Novolaks“.

³⁾ Außer in den unter ¹⁾ angeführten Monographien sind über die Phenolalkohole nur wenige zusammenfassende Darstellungen bekannt; s. Richter-Anschütz: Chemie d. Kohlenstoffverbindungen, 12. Aufl., Akad. Verlagsges., Leipzig 1935, Bd. II, 2. Hälfte, S. 366 ff.; vgl. ferner: Chemistry of Carbon Compounds, hrsg. von E. H. Rodd, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam - London - New York - Princeton 1956, Bd. 3, Teil B, S. 733.

dann nur noch die Oxyphenyl-Derivate des Methylalkohols. Diese Oxymethyl-phenole haben große Bedeutung für die Phenol-Formaldehyd-Kondensate als Zwischen- und Ausgangsverbindungen.

Phenolalkohole (s. Tabelle 1) kann man erhalten:

1. Aus natürlichen Produkten durch a) enzymatische Spaltung, b) vorsichtige Hydrolyse, manchmal nach Schutz empfindlicher Gruppen oder c) enzymatische Oxydation von Methyl-Gruppen⁴⁾.

2. Durch Reduktion von a) Phenolaldehyden, b) Phenolketonen und c) Phenolcarbonsäuren.

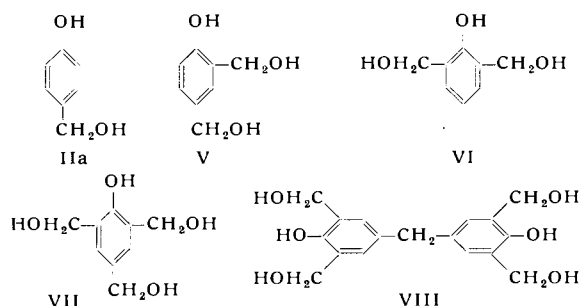
3. Phenole mit a) acylierter oder verätherter bzw. b) auch ungeschützter phenolischer Hydroxyl-Gruppe können in Seitenketten halogeniert und die Monohalogenide zu Alkoholen hydrolysiert werden.

4. Durch Behandeln von Phenolaldehyden mit Alkalilauge (*Cannizzaro*-Reaktion) und von Phenolcarbonsäureamiden mit Natriumamalgam⁵⁾.

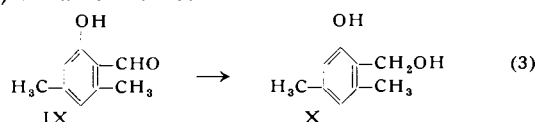
5. Durch Umsetzung von Aminophenyl-alkoholen mit salpetriger Säure⁶⁾.

6. Durch Umsetzung von Alkylmagnesium-halogeniden mit Phenolcarbonsäure-estern oder Phenolaldehyden.

7. Durch Umsetzung von Phenolen mit a) Formaldehyd in stark alkalischer Lösung, b) Formaldehyd und Salzsäure unter Bildung von Chlormethyl-Gruppen und nachfolgender Hydrolyse bzw. c) mit Methylenchlorid⁷⁾.



Derartige Gemische sind schwierig zu trennen, da die Oxymethyl-phenole sehr reaktionsfreudig sind. II und IIa lassen sich deshalb einfacher nach 2a mit sehr guten Ausbeuten aus den entspr. Phenolaldehyden darstellen, wobei nach unseren Erfahrungen das PtO_2 glatt durch *Raney*-Nickel ersetzt werden kann. Die Reduktion von Phenolaldehyden ist aber nicht immer erfolgreich, wie die Reduktion von 3,5-Dimethylphenol-2-aldehyd (IX) zum 2-Oxymethyl-3,5-dimethylphenol (X)²⁰⁾ zeigt, die nach Gleichung (3) verlaufen sollte:



Darstellungs- verfahren	Ausgangsprodukt		Phenolalkohol
1a	Salicin (Glucosid)	Emulsin	Saligenin (II) ⁸⁾
1a	Coniferin (Glucosid)	Emulsin	Coniferylalkohol (IV) ⁹⁾
1b	Siambenzoe		Coniferylalkohol (IV) ¹⁰⁾
2a	Salicylaldehyd	PtO_2/H_2	Saligenin (II) ¹¹⁾
2a	3,5-Dimethylphenol-2-aldehyd (X)	LiAlH_4	2-Oxymethyl-3,5-dimethylphenol (X) ¹²⁾
2c	2-Acetoxyisophtalsäure-dimethylester	LiAlH_4	2,6-Bis-oxymethylphenol (VI) ¹³⁾
3b	2,6-Dibrom-4-brommethyl-phenol	$\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{H}_2\text{O}$	2,6-Dibrom-4-oxymethyl-phenol ¹⁴⁾
6	Vanillinbenzoat	CH_3MgJ	Benzoylapocynol $\xrightarrow{\text{KOH}}$ Apocynol (III) ¹⁵⁾
7a	p-Kresol		2,6-Bis-oxymethyl-4-methylphenol (XIX) ¹⁶⁾
7b	o-Nitrophenol		3-Nitro-4-oxymethylphenol ¹⁷⁾

Tabelle 1. Beispiele zur Darstellung von Phenolalkoholen

Die Darstellung der Oxymethylphenole nach 7a), die von *Lederer*¹⁸⁾ und *Manasse*¹⁹⁾ gefunden wurde, führt oft mit guten Ausbeuten zum gewünschten Phenolalkohol.

Nun kann das einfache Phenol mit den zur phenolischen Oxy-Gruppe o- bzw. p-ständigen Wasserstoff-Atomen mit Formaldehyd nach 7a reagieren. Dabei entsteht ein Gemisch aus Saligenin (II), p-Oxymethyl-phenol (IIa), 2,4- und 2,6-Bisoxymethyl-phenol (V und VI), 2,4,6-Trioxymethyl-phenol (VII), 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetraoxymethyldiphenylmethan (VIII) und anderen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten:

⁴⁾ H. Richtzenhain, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 409 [1944].

⁵⁾ A. Hutchinson, ebenda 24, 173 [1891].

⁶⁾ C. Paal u. H. Semmlinger, ebenda 27, 1084 [1894].

⁷⁾ W. H. Greene, ref. ebenda 73, 435 [1880].

⁸⁾ R. Piria, Liebigs Ann. Chem. 56, 37 [1845].

⁹⁾ F. Tiemann u. W. Haarmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 611 [1874]; 18, 1595 [1885].

¹⁰⁾ K. Freudenberg u. F. Bittner, Chem. Ber. 83, 600 [1950]; K. Freudenberg u. G. Achtzehn, ebenda 88, 10 [1955].

¹¹⁾ W. H. Carothers u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 46, 1680 [1924].

¹²⁾ S. R. Finn u. J. W. G. Musty, J. appl. Chem. 1, 182 [1951].

¹³⁾ T. Yamazaki, J. Inst. Polytechn. [Osaka] 4 C, 257 [1954].

¹⁴⁾ K. v. Auwers u. S. Daacke, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 3377 [1899].

¹⁵⁾ H. Finckmore, J. chem. Soc. [London] 93, 1520 [1908].

¹⁶⁾ F. Ullmann u. K. Brüttner, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2539 [1909].

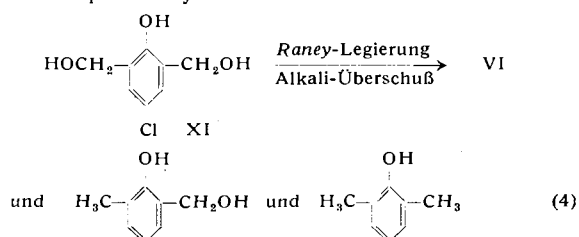
¹⁷⁾ Bayer u. Co., DRP. 113723 vom 19. 9. 1900 u. 114194 vom 3. 10. 1900; R. Stoermer u. K. Behn, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2455 [1901]; A. Eichengrün, ref. in Chem. Zbl. 1902, II, 894; J. B. Fishman, J. Amer. chem. Soc. 42, 2288 [1920].

¹⁸⁾ L. Lederer, J. prakt. Chem. (2) 50, 223 [1894].

¹⁹⁾ O. Manasse, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2409 [1894]; 35, 3844 [1902].

Einige übliche Reduktionen gelangen nicht. Die Hydrierung mit Pd-Katalysatoren gab 2,3,5-Trimethyl-phenol. Die Reduktion mit LiAlH_4 führte schließlich zur gewünschten Verbindung X.

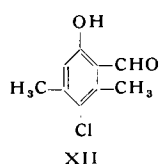
Um die schwierige Trennung empfindlicher Oxymethylphenole zu umgehen, kann man die reaktionsfähigen Wasserstoff-Atome, die nicht mit Formaldehyd reagieren sollen, durch Halogen substituieren, was in der angelsächsischen Literatur mit „halogen blocking“ bezeichnet wird. Danach läßt man entspr. 7a mit Formaldehyd reagieren und enthalogeniert zum gewünschten Oxymethylphenol. So wurde 4-Chlor-2,6-bisoxymethyl-phenol (XI) mit *Raney*-Legierung und einem Überschuß an Alkali behandelt²¹⁾. Die Reduktion führte aber weiter und ergab neben dem gewünschten 2,6-Bisoxymethyl-phenol (VI) auch die entspr. Methyl-Derivate:



²⁰⁾ S. R. Finn u. J. W. G. Musty, J. appl. Chem. 1, 182 [1952].

²¹⁾ S. R. Finn u. J. W. G. Musty, ebenda 2, 88 [1952].

Die Enthalogenieierung ist ferner möglich mit Natrium in Amylalkohol, Wasserstoff und Palladium auf Holzkohle und Natrium in flüssigem Ammoniak²²). Auch dabei wurden störende Nebenreaktionen beobachtet bzw. sind zu befürchten. Hydriert man halogenierte Oxymethylphenole dagegen mit Wasserstoff und Raney-Nickel und setzt man nur soviel Alkali zu, um den frei werdenden Halogenwasserstoff zu neutralisieren, so genügen in vielen Fällen Zimmertemperatur und 1 atm Wasserstoff-Druck zur Enthalogenieierung in Oxymethylphenole ohne merkbare Nebenreaktionen²³) (Tabelle 2). Diese milden und einfachen Bedingungen genügen auch, um das Chlor-



Derivat XII des so schwer reduzierbaren Phenolaldehyds IX zur entspr. Oxymethyl-Verbindung²⁴) zu hydrieren.

Gibt man darüber hinaus nach der Überführung des Phenolaldehyds in die Oxymethyl-Verbindung die oben angegebene Alkalimenge zu, so setzt erneut Wasserstoff-Aufnahme ein unter Bildung der halogenfreien Oxymethyl-Verbindung.

Bei der zuletzt angegebenen, enthalogenieierenden Hydrierung von Halogen-phenolalkoholen entstehen z. B.

R	R'	R''	
R=Cl, R'=R''=H	72	Fp °C	a) gef. 83,5–84
R=Cl, R'=H, R''=CH ₃	95 (roh)		b) Lit. 103
R=Cl, R'=R''=CH ₃	—		86
R=H, R'=R''=CH ₃	80		88

R			
R=Cl	40	107	107
R=Br	40	107	107

R	R'		
R=R'=H	85	99	101
R=H, R'=CH ₃	81 (roh)	94	96
R=R'=CH ₃	73	147	147

R			
R=H	60	93,5–94	96
R=CH ₃	85 (roh)	129,5	132

R			
R=Cl	52	136	136
R=Br	65	136	136

Tabelle 2
Durch hydrierende Enthalogenieierung dargestellte Oxymethylphenole (Phenolalkohole)²³)

²²) Vgl. 1b), S. 102; weitere Beispiele: W. J. Burke, S. H. Ruetsman, C. W. Stephens u. A. Rosenthal, J. Polymer Sci. 22, 477 [1956]; L. E. A. Godfrey, E. G. E. Hawkins u. P. A. Jenkins, J. appl. Chem. 7, 440 [1957].

²³) H. Kämmerer u. M. Großmann, Chem. Ber. 86, 1492 [1953].

die sonst nur sehr schwer zugänglichen Verbindungen 2,4-Bisoxymethylphenol (V) und 2,6-Bisoxymethylphenol (VI) schmelzpunktrein mit 60 bzw. 85% Ausbeute. Das Verfahren ist, wie Tabelle 2 zeigt, allgemein anwendbar.

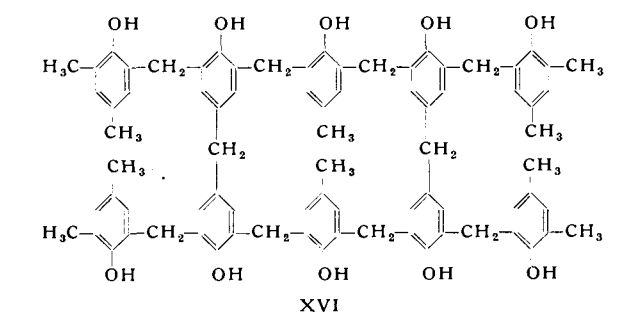
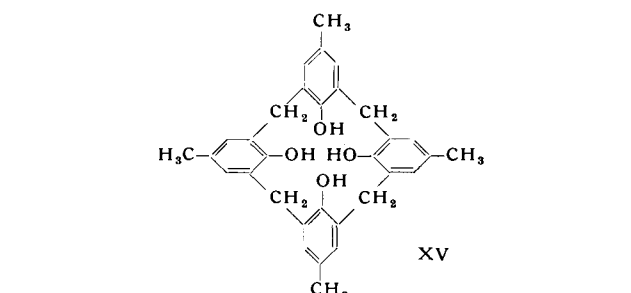
Darstellung höhermolekularer, molekular-einheitlicher Phenol-Formaldehyd-Kondensate mit definierter Konstitution

Niedermolekulare Kondensate mit zwei über Alkylen- bzw. über Methylen-Brücken verbundenen Phenol-Resten sind in großer Zahl bekannt²⁴). So wurden alle isomeren Di-(oxyphenyl)-methane dargestellt²⁵) (Beispiel: XIII), ebenso die Di-(oxyphenyl)-methane, bei denen jeder Oxyphenyl-Rest noch eine Methyl-Gruppe besitzt²⁶). Daneben kennt man Verbindungen, in denen mehr als zwei Phenol-Kerne meistens über Methylen-Brücken verknüpft sind (Beispiel: XIV)²⁷.

Derartige Substanzen sind keim- bzw. bakterientötend und oberflächenwirksam; sie finden Verwendung als Antioxydantien, Pharmazeutika, Schwamm- und Bandwurmmittel sowie Pestizide und zur Herstellung von synthetischen Gerbstoffen und Ionenaustauscher-Harzen.

Außerdem werden sie gebraucht beim Modifizieren von öllöslichen Harzen, als Ausgangsstoffe für Epoxyharze und als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid, chlorierte makromolekulare Produkte sowie Polyäthylen. Die Di-(oxyphenyl)-alkane und verwandte Verbindungen sind neben ihrer vielfältigen Verwendung auch noch als beständige und faßbare Reaktionsstufen der in einer Stufenreaktion sich bildenden Phenol-Aldehydharze von Bedeutung. Dafür sicher ebenso wichtig sind cyclische Phenol-Formaldehyd-Kondensate (XV und XVI), die in neuerer Zeit dargestellt wurden²⁸). Diese verhältnismäßig niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Kondensate können in Anlehnung an die Chemie der Polysaccharide und Proteine als Oligomere der hoch- bzw. makromolekularen Phenol-Formaldehyd-Kondensate aufgefaßt werden.

Die in einer Stufenreaktion sich bildenden Phenol-Aldehydharze von Bedeutung. Dafür sicher ebenso wichtig sind cyclische Phenol-Formaldehyd-Kondensate (XV und XVI), die in neuerer Zeit dargestellt wurden²⁸). Diese verhältnismäßig niedermolekularen Phenol-Formaldehyd-Kondensate können in Anlehnung an die Chemie der Polysaccharide und Proteine als Oligomere der hoch- bzw. makromolekularen Phenol-Formaldehyd-Kondensate aufgefaßt werden.



²⁴) W. C. Harden u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 54, 4325 [1932]; W. C. Harden u. J. H. Brewer, ebenda 59, 2379 [1937]; C. A. Buehler, D. E. Cooper u. E. O. Schröder, J. org. Chemistry 8, 316 [1943]; H. E. Faith, J. Amer. chem. Soc. 72, 837 [1950]; D. J. Beaver u. P. J. Stoffel, ebenda 74, 3410 [1952]; A. T. Carpenter u. R. F. Hunter, J. appl. Chem. 3, 486 [1953].

²⁵) Vgl. z. B. 1b), S. 64, Tab. I.

²⁶) L. E. A. Godfrey, E. G. E. Hawkins u. P. A. Jenkins, J. appl. Chem. 7, 440 [1957].

²⁷) E. Ziegler, Österr. Chemiker-Ztg. 49, 92 [1948]; A. T. Carpenter u. R. F. Hunter, J. appl. Chem. 1, 217 [1951]; H. L. Bender, A. G. Farnham, J. W. Gurer, F. N. Apel u. T. B. Gibb, Ind. Engng. Chem. 44, 1619 [1952]; A. C. Davis, B. T. Hayes u. R. F. Hunter, J. appl. Chem. 3, 312 [1953]; S. Sato, H. Horiuchi u. A. Takahashi, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 58, 378 [1955], ref. in C. A. 49, 14377 [1955]; A. C. Davis, B. T. Hayes u. R. F. Hunter, J. appl. Chem. 7, 521 [1957]; R. F. Hunter u. C. Turner, ebenda 7, 528 [1957].

²⁸) B. T. Hayes u. R. F. Hunter, Chem. and Ind. 1956, 193; R. F. Hunter u. C. Turner, ebenda 1957, 72.

Ähnliche cyclische Verbindungen, die wie XV vier Phenol-Kerne enthalten, sind schon länger bekannt²⁹⁾.

Besonders geeignet zur Untersuchung des Zusammenhangs von Konstitution und Eigenschaften sind polymerhomologe Reihen von molekulareinheitlichen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten. In der „Koebner-Reihe“ sind p-Kresolkerne linear über Methylen-Brücken miteinander verknüpft³⁰⁾ (Tabelle 3). Zinke und Mitarbeiter haben eine ähnliche Reihe aus p-tert.-Butylphenol und Formaldehyd aufgebaut³¹⁾ (Tabelle 3).

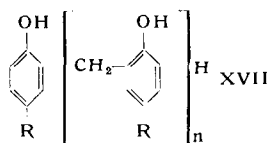
p-Kresol-Reihe ³⁰⁾ R = CH ₃			p-t-Butylphenol-Reihe ³¹⁾ R = C(CH ₃) ₃		
n	Fp °C	Molgew.	n	Fp °C	Molgew.
1	126	228	1	156	312
2	215	348	2	216–217	475
3	173	469	3	206–207	637
	177–179 ³²⁾		4	199–201 *)	799
4	202–206	589	5	250 *)	961
	112 ³²⁾		6	246–247 *)	1123
	118–120 ³²⁾		7	253–256 *)	1285

*) Tauchschmelzpunkt

Tabelle 3

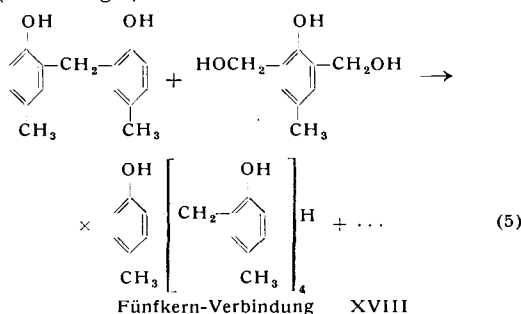
Polymerhomologe Reihen von p-Kresol- bzw. p-tert.-Butylphenol-Formaldehyd-Kondensaten

Es ist üblich, Verbindungen, wie sie in Tabelle 3 aufgeführt sind, nach der Zahl der in der Molekel enthaltenen Phenol-Reste zu benennen. So wird in der p-Kresol-Reihe

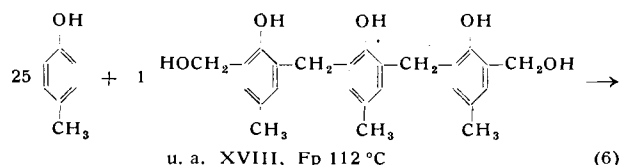


die Verbindung mit n = 4 mit „Fünfkern-Verbindung“ bezeichnet. Beim Vergleich der von verschiedener Seite erhaltenen, recht unterschiedlichen Schmelzpunkte der Fünfkern-Verbindung er-

hebt sich die Frage nach der Sicherung der angegebenen Konstitution. Koebner³⁰⁾ hat seine Fünfkern-Verbindung mit einem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen (1:1) dargestellt, das aber die Polykondensation (Harzbildung) begünstigt (Gleichung 5):



Beim Nacharbeiten dieses Versuchs³²⁾ wurde tatsächlich nur Harz erhalten, aus dem keine kristallisierte Verbindung gewonnen werden konnte. Verbessert man das Molverhältnis der Ausgangsverbindungen³²⁾ (Gleichung 6), so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Molekular-Destillation eine kristallisierte Verbindung mit dem Fp 112 °C gewinnen:



u. a. XVIII, Fp 112 °C

²⁹⁾ H. v. Euler, E. Adler u. B. Bergström, Ark. Kem., Mineralog. Geol., 14 B, Nr. 30, 1 [1941]; A. Zinke u. E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 269 [1944]; A. Zinke u. Mitarb., Mh. Chem. 83, 1213 [1952].

³⁰⁾ M. Koebner, diese Ztschr. 46, 251 [1933].

³¹⁾ A. Zinke, R. Kretz, E. Leggewie u. K. Hössinger, Mh. Chem. 83, 1213 [1952].

³²⁾ R. F. Hunter, R. A. Morton u. A. T. Carpenter, J. chem. Soc. [London] 1950, 441.

³³⁾ H. Kämmerer u. W. Rausch, unveröffentl. Versuche.

Es gelang uns³⁴⁾, das Reaktionsgemisch nach Abtrennen des überschüssigen p-Kresols in ~ 20 % mit dem Schmelzbereich 241–243 °C, ~ 70 % mit dem Schmelzintervall 133–137 °C und ~ 10 % mit Fp 120 °C zu zerlegen. D. h. selbst bei günstigem Molverhältnis ist XVIII in einem Gemisch angefallen, das nur schwierig zu trennen und zu reinigen ist. Auch die nacharbeitenden Versuche von Barthel³⁵⁾ und wohl auch von anderer Seite³⁶⁾ konnten die Koebnersche Darstellung seiner Vierkern-Verbindung und höherkerniger Verbindungen nicht bestätigen. Hunter hat die Konstitution seiner Verbindung XVIII durch UV-Spektren gesichert (Bild 1). Die Spektren der Zweikern- bis zur Fünfkern-Verbindung (Tabelle 3: p-Kresol-Formaldehyd-Kondensate, n = 1–4) liegen übereinander und besitzen alle ein Maximum bei ~ 290 mμ. Trägt man die Werte für ε_{max} gegen die Zahl der in der Mehrkern-Verbindung enthaltenen aromatischen Ringe auf, so ergibt sich in guter Annäherung eine lineare Beziehung.

Um 1. die Harzbildung beim Aufbau von Verbindungen der Struktur XVII zu vermeiden, 2. ferner die schwierige Trennung und Reinigung von Gemischen sehr ähnlicher

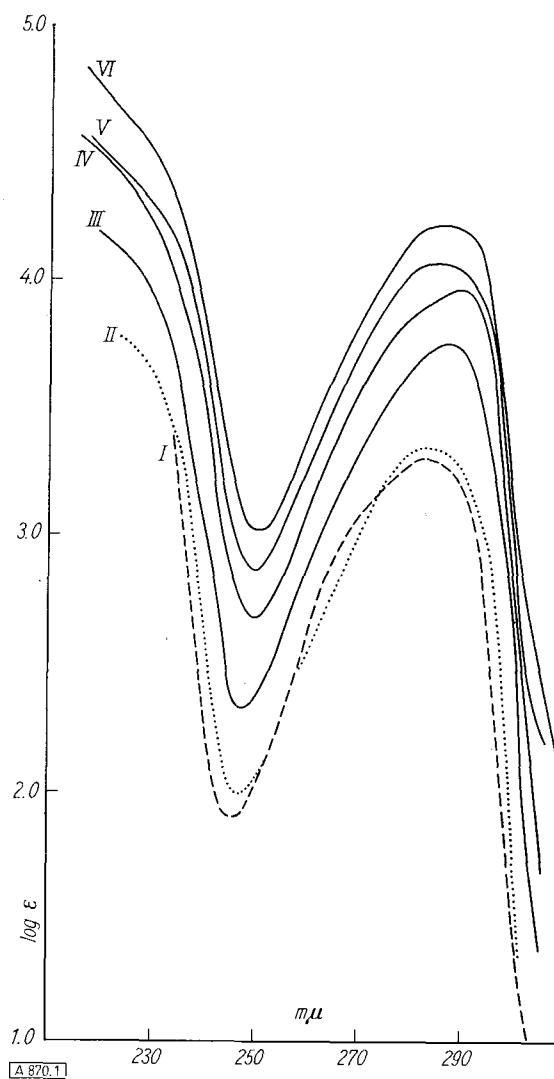


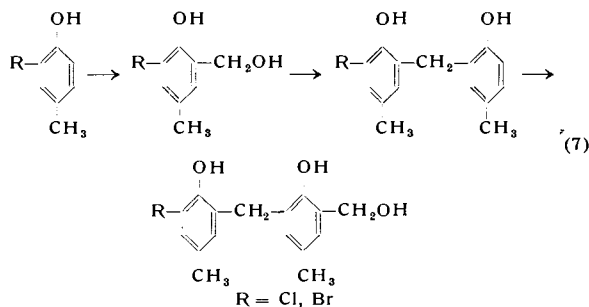
Bild 1

UV-Spektren von p-Kresol (I), m-4-Xylenol (II), Koebnerscher Zweikern- (III), Drei- (IV), Vier- (V) und Fünfkern-Verbindung (VI) (s. Tabelle 3, p-Kresol-Reihe) nach Hunter³²⁾

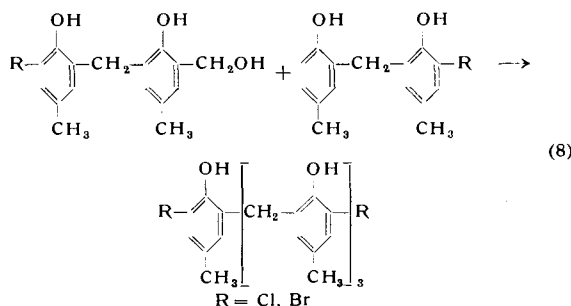
³⁴⁾ H. Kämmerer u. H. Schweikert, unveröffentl. Versuche.

³⁵⁾ R. Barthel, Dissert., Leipzig 1936, S. 37.

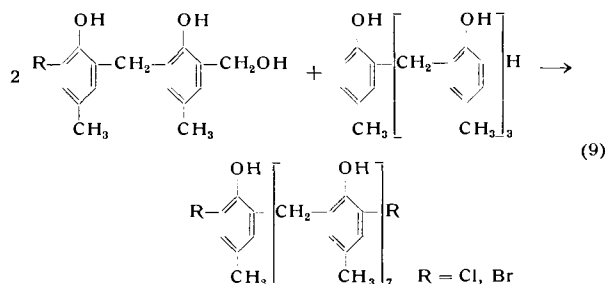
³⁶⁾ R. Houwink: Physikalische Eigenschaften u. Feinbau von Natur- u. Kunstharzen, Akad. Verlagsges., Leipzig 1934, S. 201, Anmerkung 1; A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. (2) 152, 127 [1939].



Die Reinigung der anfallenden, oxymethylierten Verbindung ließ sich durch die Elementaranalyse verfolgen, wobei der Halogengehalt sehr günstig ist. Die letzte Verbindung kann in einer Einstufen-Reaktion nach Gleichung (8) mit einem p-Kresol-Formaldehyd-Kondensat kondensiert werden, das nur ein reaktionsbereites, zur phenolischen Oxygruppe o-ständiges Wasserstoff-Atom besitzt. Das Gelingen der Reaktion kann wieder am Halogengehalt des Reaktionsprodukts überprüft werden.



Ein nach Gleichung 8 anfallendes Kondensat kann unter den im vorangehenden Abschnitt angegebenen Bedingungen hydrierend enthalogeniert werden, wobei sich ein Überschuß an Alkali über die zur Neutralisation des frei werdenden Halogenwasserstoffs notwendige Menge nicht schädlich bemerkbar macht. Die erhaltene Verbindung, die wiederum reaktionsfähige Kern-wasserstoffatome enthält, kann zur Darstellung eines molekular-einheitlichen Kondensats dienen.

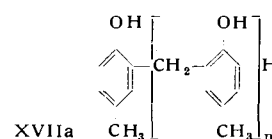


Die nach den Gleichungen 8 und 9 erhaltenen Verbindungen (Tabelle 5 und 6) gehören nach ihrer hydrierenden Enthalogenierung zu der polymerhomologen Reihe, deren Aufbau von *Koebner*³⁰⁾ aus p-Kresol und Formaldehyd begonnen wurde (Tabelle 4):

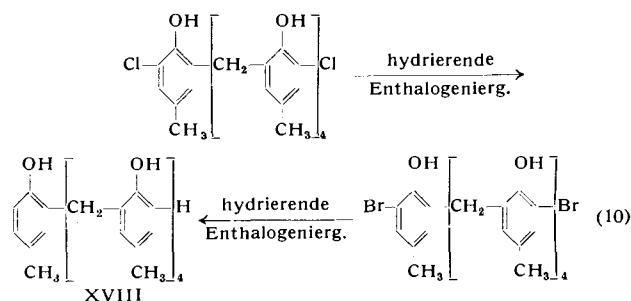
n	Summenformel	Fp °C	Mol.-Gew. ³³⁾ a) ber. b) kryoskop.	Durch hydrier. Enthalogenier. aus ³⁹⁾	Rein- aus- beute in %
4	$C_{39}H_{40}O_5$	118—	589	$C_{39}H_{38}O_5Cl_2$	83
		120	570	$C_{39}H_{38}O_5Br_2$	81
5	$C_{47}H_{48}O_6$	215—	709	$C_{47}H_{46}O_6Br_2$	77
		217	672		
6	$C_{55}H_{56}O_7$	224—	829	$C_{55}H_{54}O_7Br_2$	62
		225	820		
7	$C_{63}H_{64}O_8$	167—	949	$C_{63}H_{62}O_8Br_2$	65
		170	940		
8	$C_{71}H_{72}O_9$	205—	1069	$C_{71}H_{70}O_9Br_2$	75
		210	1081		
9	$C_{79}H_{80}O_{10}$	175—	1189	$C_{79}H_{78}O_{10}Br_2$	45
		180	—		

Tabelle 4

Fortsetzung der *Koebnerschen* polymerhomologen Reihe von
p-Kresol-Formaldehyd-Kondensaten³⁷⁾



Die Konstitution der Substanzen der Tabelle 4 ist durch die eindeutig verlaufende Darstellungsreaktion und die hydrierende Enthalogenerung (Gleichung 10) gesichert. Dabei ist die Konstitution der Ausgangsverbindungen belegt durch die Synthese, Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung.



Die Reaktionsprodukte der hydrierenden Entholgerferung sowie sie nach Gleichung (10) aus verschiedenen Ausgangsverbindungen gewonnen werden konnten, gaben bei der Mischschmelzprobe keine Depression des Schmelzpunkts. Außerdem zeigt das IR-Spektrum⁴⁰⁾ von XVIII Absorptionsbanden, die der 1,2,4-Tri-substitution des Benzols zugeordnet werden z. B. bei 12,4 μ , womit sich die endständigen p-Kresol-Reste kundtun. Für 1,2,4,6-tetra-substituierte Benzolringe, d. h. mittelständige p-Kresol-Reste, findet sich eine Absorptionsbande bei 11,66 μ .

Nun kann man auch IR-Spektren, gewonnen mit KBr-Preßlingen der zu untersuchenden Probe, quantitativ auswerten, wenn Probe und KBr innig gemischt sind⁴¹). Bei den IR-Spektren der p-Kresol-Formaldehyd-Kondensate XVII (R = CH₃ sowie XVIIa) nimmt die Größe der Absorptionsbande bei 12,4 μ mit steigendem Molekulargewicht ab und die der Absorptionsbande bei 11,66 μ mit steigendem Molekulargewicht zu. Die 11,66 μ -Bande fehlt völlig beim Zweikern-Körper (Bild 2). Die Zunahme bzw. Abnahme der Banden mit steigendem Molekulargewicht geht parallel mit dem Abnehmen des Anteils der endständigen, trisubstituierten p-Kresol-Reste gegenüber dem wachsenden Anteil der mittelständigen, tetra-substituierten p-Kresol-Reste in der Molekel⁴²). Bestimmt man die Banden-Teilextinktionen⁴³) der Banden 11,66 μ (Tetra-substitution) und 12,4 μ (Tri-substitution) in XVII, so

³⁷⁾ H. Kämmerer u. W. Rausch, unveröffentl. Versuche; W. Rausch, Dissert., Mainz 1957.

³⁸⁾ Die Molekulargewichte wurden bestimmt nach E. Fromm u. A. Friedrich, diese Ztschr. 39, 824 [1926].

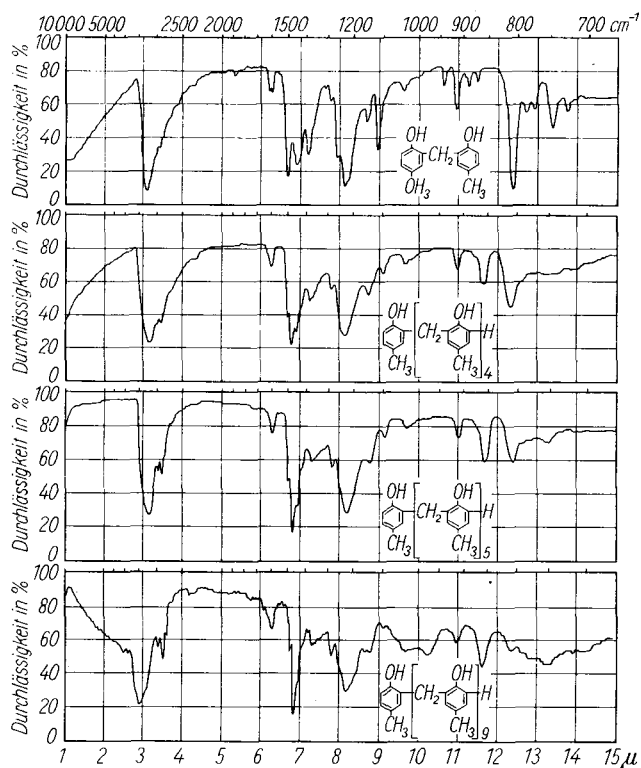
³⁹⁾ S. Tabellen 5 und 6.

⁴⁰⁾ Wir danken Dr. Eichhoff vom Anorgan.-chem. Institut der Universität Mainz für die Aufnahme der Spektren.

⁴¹⁾ J. J. Kirkland, *Analytic. Chem.* 27, 1537 [1955].

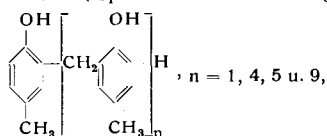
⁴²⁾ Veröffentl. eines Versuchs der quantitativen Auswertung in Vorbereitung.

⁴³⁾ Houben-Weyl-Müller: Methoden der organ. Chemie. Physikal. Methoden, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Bd. III, Teil 2, S. 866; N. Wright, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 13, 1 [1941]; J. J. Heigl, M. F. Bell u. J. U. White, Analytic. Chem. 19, 293 [1947].



[A 870.2]

Bild 2. IR-Spektren der Verbindungen



Glieder der sogenannten *Koebnerschen* polymerhomologen Reihe; 3,0 bis 3,1 mg je Probe in 700 mg KBr gepreßt, *Leitz*-IR-Spektrophotometer. Die Spektren von $n = 1-4$ waren bekannt⁴⁴⁾

erhält man $E_{12,4 \mu} : E_{11,66 \mu} = 0,204 : 2,0149 = 0,68$, während das Verhältnis tri- zu tetra-substituierter Benzolkkerne in XVIII 2:3 = 0,67 beträgt.

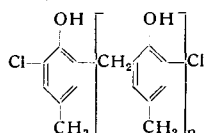
Da XVIII nur als Beispiel diene, ist hiermit die Konstitution der dargestellten Glieder der *Koebnerschen* polymerhomologen Reihe bis zur Zehnkern-Verbindung (XVII a, $n = 9$) gesichert.

n	Summenformel	% C a) ber. b) gef.	% H a) ber. b) gef.	% Cl a) ber. b) gef.	M ⁴⁵⁾ a) ber. b) gef.	Fp °C	Ausb. (%)
1	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ Cl ₂	60,6 60,1	4,75 4,74	23,86 23,64	297 285	160	42
2	C ₂₃ H ₂₂ O ₃ Cl ₂	66,19 66,12	5,31 5,39	16,99 15,53	417 —	166— 166,5	57
3	C ₃₁ H ₃₀ O ₄ Cl ₂	69,3 69,8	5,63 5,81	13,19 13,16	538 532	208	75
4	C ₃₉ H ₃₈ O ₅ Cl ₂	71,23 71,42	5,82 5,75	10,78 10,91	658 629	134— 135 *)	84
5	C ₄₇ H ₄₆ O ₆ Cl ₂	72,58 72,52	5,96 5,92	9,12 9,04	778 722	260— 263 *)	68
6	C ₅₅ H ₅₄ O ₇ Cl ₂	73,57 73,50	6,06 6,18	7,90 7,99	898 839	273— 274 *)	94
10	C ₈₇ H ₈₆ O ₁₁ Cl ₂	75,8 75,2	6,29 6,32	5,14 5,94	1379 1211	192— 193	62

*) Tauchschmelzpunkte.

Tabelle 5

Polymerhomologe Reihe von Ausgangsverbindungen (Chlor-Derivate) zur *Koebnerschen* Reihe⁴⁶⁾



⁴⁴⁾ R. J. Grisenthwaite u. R. F. Hunter, J. appl. Chem. 6, 324 [1956].

⁴⁵⁾ S. Tabelle 4.

⁴⁶⁾ H. Kämmerer u. W. Rausch, Makromolekulare Chem. 18/19, 9 [1956].

n	Summenformel	% C a) ber. b) gef.	% H a) ber. b) gef.	% Br a) ber. b) gef.	M ⁴⁶⁾ a) ber. b) gef.	Fp °C	Rein- aus- beute (%)
1	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ Br ₂	46,66 46,34	3,66 3,65	41,40 41,30	386 378	157— 158	20
2	C ₂₃ H ₂₂ O ₃ Br ₂	54,56 54,74	4,38 5,01	31,57 30,80	506 514	180 —	34
3	C ₃₁ H ₃₀ O ₄ Br ₂	59,44 60,20	4,83 5,01	25,52 25,26	626 632	203— 204	50
4	C ₃₉ H ₃₈ O ₅ Br ₂	62,74 62,93	5,13 5,41	21,41 21,56	747 698	131 132	64
5	C ₄₇ H ₄₆ O ₆ Br ₂	65,13 65,29	5,35 5,67	18,44 17,84	867 856	250— 252	39
6	C ₅₅ H ₅₄ O ₇ Br ₂	66,94 66,36	5,52 5,53	16,19 16,59	987 882	285— 286	50
7	C ₆₃ H ₆₂ O ₈ Br ₂	68,35 68,43	5,65 5,81	14,44 14,65	1107 1065	200— 205 *)	64
8	C ₇₁ H ₇₀ O ₉ Br ₂	69,49 (68,24)	5,75 6,02	13,03 13,99	1227 1136	250— 255 *)	41
9	C ₇₉ H ₇₈ O ₁₀ Br ₂	70,42 70,61	5,84 6,15	11,86 11,16	1347 1305	185— 190 *)	32

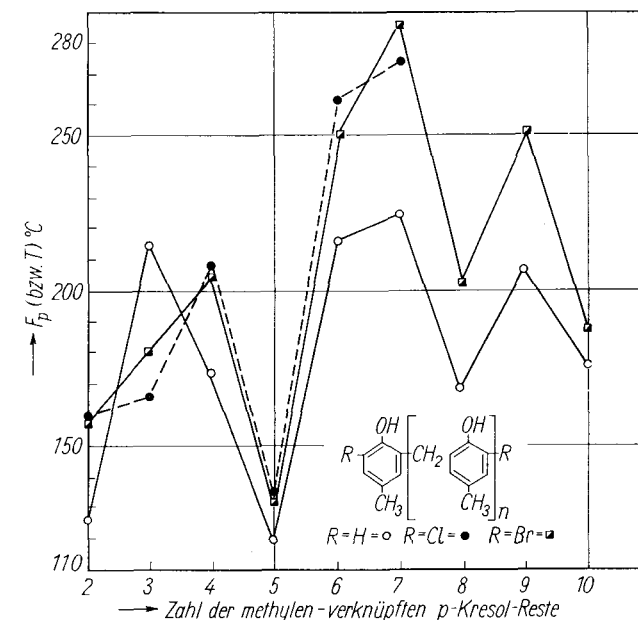
*) Tauchschmelzpunkte.

Tabelle 6

Polymerhomologe Reihe von Ausgangsverbindungen (Brom-Derivate) zur *Koebnerschen* Reihe⁴⁷⁾.

Konstitution wie in Tabelle 6, doch Ersatz von Cl durch Br.

In technischen Produkten, den sog. Novolaken, liegt nach heutiger Ansicht ein Gemisch von Di-(oxyphenyl)-methanen und entspr. Mehrkern-Verbindungen vor. Für die Handhabung derartiger Produkte ist ihr Schmelzverhalten von Bedeutung, das man an künstlichen Mischungen reiner Verbindungen untersucht hat⁴⁸⁾. Bild 3 zeigt bei XVIII und den entspr. Halogenverbindungen überraschenderweise ein Minimum. Diesem Minimum entsprechen auch besondere Löslichkeitseigenschaften, wie qualitative Versuche zeigen. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei gelösten Mischungen derartiger Verbindungen mit Hilfe fallender Fraktionierung die Fraktionen nicht nach stetig fallendem durchschnittlichen Molekulargewicht aufgetrennt werden können.



[A 870.3]

Bild 3

Schmelz- bzw. Tauchschmelzpunkte der *Koebnerschen* polymerhomologen Reihe (Tabellen 3 u. 4) und der zugehörigen Reihen von Ausgangsverbindungen (Tabellen 5 und 6) in Abhängigkeit von der Zahl der methylen-verknüpften p-Kresol-Bausteine.
T = Tauchschmelzpunkt

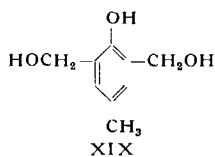
⁴⁷⁾ Dieselben, ebenda 24, 152 [1957].

⁴⁸⁾ S. R. Finn, G. J. Lewis u. N. J. L. Megson, J. Soc. chem. Ind. 69, 51 [1950].

Darstellung höhermolekularer bzw. makromolekularer Phenol-Formaldehyd-Kondensate einheitlicher Konstitution.

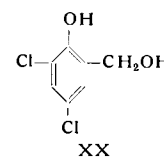
Polymereinheitliche Polyoxybenzyläther

Erhitzt man z. B. 2,6-Bisoxymethyl-4-methylphenol (XIX) über seinen Schmelzpunkt bis etwa 150 °C, so werden im Laufe von 7 h etwa ein Mol Wasser/Mol XIX und etwa 0,01 Mole $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ /Mol XIX abgespalten. Ähnlich verhalten sich Verbindungen, bei denen in XIX an Stelle der Methyl-Gruppe C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 , C_6H_{11} oder $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ steht⁴⁹⁾. Ebenso verhalten sich auch



die sog. o-substituierten Phenol-dialkohole, die in 2- und 4-Stellung Oxymethyl-Gruppen und in 6-Stellung Substituenten der oben aufgeführten Art besitzen⁵⁰⁾. Wird mit der phenolischen Hydroxyl-Gruppe der p-Toluol-sulfonsäureester gebildet, so spaltet z. B. der Ester von XIX beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wiederum etwa ein Mol Wasser/Mol Ester und im Vergleich zum unveresterten XIX weitaus weniger Formaldehyd ab. Die Mengen des abgespaltenen Wassers und vor allem des abgespaltenen Formaldehyds sind sehr unterschiedlich, wie am 2,6-Bisoxymethyl-4-methylphenol gezeigt werden soll (Tabelle 7).

wobei definierte Spaltprodukte entstehen⁵⁷⁾. Kondensierte Ringsysteme wie Benzdioxane und Chromane im bei milden Reaktionsbedingungen erhaltenen Kondensationsprodukt von XIX sind auch deshalb unwahrscheinlich, weil mit Salpetersäure reichlich Pikrinsäure und in der Kalischmelze in guter Ausbeute Phenol und Kresol gebildet werden. Die phenolischen Hydroxyl-Gruppen liegen sehr wahrscheinlich frei vor. Nach dem Essigsäureanhydrid-Pyridin-Verfahren werden in Kondensaten aus XIX, die hauptsächlich Methylen-Brücken enthalten, 14,5% OH-Gruppen gefunden (14,2% berechnet)⁵³⁾. Gegen einen verzweigten oder gar kugelförmigen Bau der Kondensate aus XIX, auf den aus Viskositätsmessungen⁵⁸⁾ geschlossen wurde, spricht der in Tabelle 8 dargestellte Versuch. Der ansteigende Chlor-Gehalt bei abnehmendem Molekulargewicht stimmt mit einem kettenförmigen Bau überein. Vermeidet man bei der Polykondensation von XIX alle Spuren von Alkali, das z. B. in Form von Natrium-Ionen aus der Darstellung von 2,6-Bisoxymethyl-4-methylphenol in alkalischem Medium eingeschleppt oder bei der Kondensation in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas von der Gefäßwandung abgegeben wird (Bild 4), so verläuft die Poly-



Reaktionsbedingg.	Abgespalten.		Bestimmung von
	a) H_2O in Mol	b) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ / Mol XIX	
Stufenweises Erhitzen auf 80 °, 100 ° und 185 °C während ~ 460 h ⁵¹⁾	2,0	0	a) Gewichtsverlust b) kein Geruch
1 h, 150 °C ⁴⁹⁾	0,99	0,55	a) u. b) Pregl-Apparatur z. Mikrob. von C u. H
Jeweils 1/2 h erhitzen auf 135 °, 150 °, 160 ° und 175 °C ⁵⁰⁾	1,17	0,29	
130 °C, 7 h ⁵²⁾	0,98	0,12	a) Gewichtsverlust — Gew. des Formaldehyds b) jodometr.
Stufenweises Erhitzen auf 140 ° und 180 °C; solange, bis kein H_2O u. $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ mehr entwich ⁵³⁾	0,95— 1,43	0,40— 0,60	a) + b) U-Rohr mit 1/2 Natriummetabisulfit u. 1/2 CaCl_2 ; b) Vorlage mit Na_2SO_3
130 °C, 3 h ⁵⁴⁾	—	~0,2	b) Elementaranalyse
130 °C, 7 h, unter N_2 in Platin- bzw. Silbergefäßen ⁵⁵⁾	1,0	0,003—0,01	a) Gewichtsverlust — Gew. Formaldehyd; Titrat. nach K. Fischer; b) jodometr.; gravimetr. m. Dimedon
135 °C, sonst wie zuvor ⁵⁶⁾	1,0	0,01	a) Titrat. nach K. Fischer; b) mit Dimedon
180 °C, sonst wie zuvor ⁵⁶⁾	1,3	—	a) Titrat. nach K. Fischer
207 °C, sonst wie zuvor ⁵⁶⁾	1,55	0,09	a) Titrat nach K. Fischer; b) mit Dimedon

Tabelle 7
Wasser- und Formaldehyd-Abspaltung beim reinen Erhitzen von 2,6-Bisoxymethyl-4-methylphenol (XIX)

Für die thermischen Reaktionsprodukte aus XIX wird bis zu ~150 °C eine kettenförmige Struktur gefordert. Die Oxymethyl-Gruppen sind zur Hauptsache, wenn nicht gar allein, die Quelle für die Brücken, mit denen die p-Kresol-Reste verbunden sind; denn der Toluolsulfonsäureester spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ebenfalls ein Mol Wasser ab. Da sowohl das Kondensationsprodukt aus unverestertem XIX als auch aus dem Sulfonsäureester nach der Verseifung mit Bromwasserstoff mit guten Ausbeuten die entspr. 2,6-Dibrommethyl-Verbindungen ergibt (vgl. Gleichung 12 a), sind diese Brücken überwiegend Dimethylenäther-Brücken. Weiterhin können Dimethylenäther-Brücken in Phenol-Formaldehyd-Kondensaten auch durch Abbau mit 2,4-Xylenol bzw. p-Kresol und Phosphor-oxychlorid nachgewiesen werden,

kondensation hauptsächlich unter Wasserabspaltung und Bildung von Dimethylenäther-Brücken (Gleichung 11a). Die Formaldehyd-Abspaltung betrug z. B. bei 130 °C nach 12 h rund 0,003 Mole CH_2O /Mol XIX. Für derartige Polykondensate wird die Bezeichnung Poly-oxybenzyläther vorgeschlagen. In Gleichung 11a ist die Konstitution linearer

Fraktions-		Chlor-Geh. %	Fraktions-		Chlor-Geh. %
nummer	anteil		nummer	anteil	
1	0,018	4,04	6	0,207	5,75
2	0,117	3,83	7	0,199	6,37
3	0,083	4,32	8	0,093	9,95
4	0,097	4,96	9	0,138	11,69
5	0,020	4,83	10	0,028	13,91

Tabelle 8

Chlor-Gehalt eines thermischen Kondensats aus 2,6-Bisoxymethyl-4-methylphenol (XIX) und 2,4-Dichlor-6-oxymethylphenol (XX) im Molverhältnis 4:1, kondensiert bei 130 °C während 3 h. Mit wachsender Fraktionsnummer steigt die Löslichkeit bzw. nimmt das Molekulargewicht ab. Die Summe der Fraktionen ergibt 96,8% der zur Fraktionierung verwendeten Mengen⁵⁹⁾

⁴⁹⁾ A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, J. prakt. Chem. (2) 152, 126 [1939].

⁵⁰⁾ F. Hanus, ebenda (2) 158, 245 [1941].

⁵¹⁾ F. S. Granger, Ind. Engng. Chem. 29, 860 [1937].

⁵²⁾ H. v. Euler, E. Adler u. B. Bergström, Ark. Kem., Mineralog. Geol., 14 B, Nr. 25 [1941].

⁵³⁾ W. Charlton u. L. E. Perrins, J. Oil Colour Chemists' Assoc. 30, 185 [1947].

⁵⁴⁾ G. Dall'Asta, Diplomarbeit, Mainz 1950.

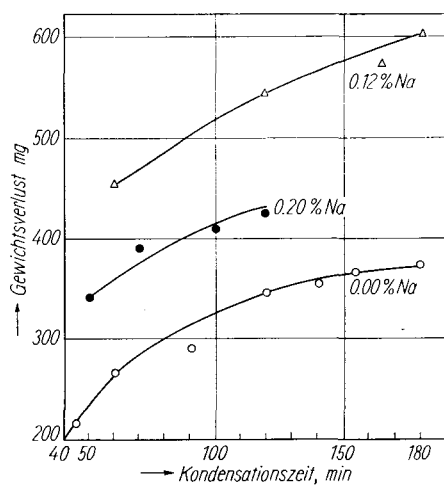
⁵⁵⁾ H. Kämmerer, Makromolekulare Chem. 8, 85 [1952].

⁵⁶⁾ H. Kämmerer u. H. Kreuter, unveröffentl. Versuche; H. Kreuter, Dissert., Mainz 1955.

⁵⁷⁾ G. Zigeuner u. H. Weichsel, Mh. Chem. 85, 457 [1954]; 86, 585 [1955]; G. Zigeuner u. K. Elbel, ebenda 88, 622 [1957].

⁵⁸⁾ R. E. Vogel, Kunststoffe 42, 17 [1952].

⁵⁹⁾ H. Kämmerer, unveröffentl. Versuche.

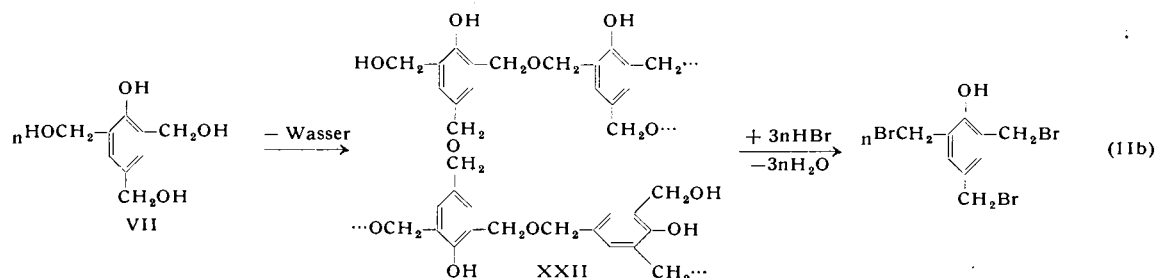
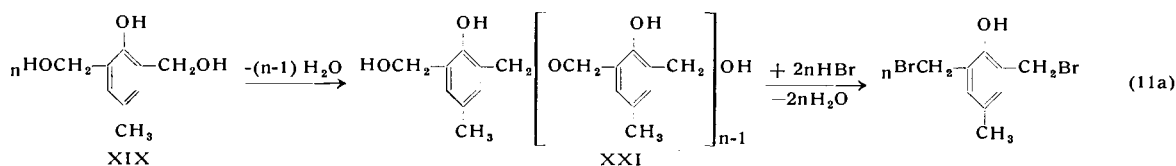


[A 870.4]

Bild 4

Der Einfluß von Alkalien auf die Polykondensation von 2,6-Bis-(oxymethyl)-4-methylphenol (XIX) in der Schmelze bei 130 °C. Jeder Punkt bedeutet einen selbständigen Versuch mit einer Einwage von 3,605 g. Die in einer Platinschale kondensierten Proben enthielten 0,00 % Na (○) bzw. 0,20 % Na (●), während die in einer Petrischale aus gewöhnlichem Glas kondensierten Proben (Δ) 0,12 % Na enthielten. Die Schmelzhöhe war jeweils etwa 1 mm.

Polyoxybenzyläther aus XIX angegeben. Beweise für die Dimethylenäther-Brücken in linearen Poly-oxybenzyläthern geben neben der Wasserabspaltung von 1 Mol/Mol



XIX (Bild 5) einerseits die quantitative Bestimmung des abgespaltenen Formaldehyds bei der Darstellung von XXI und andererseits die quantitative Spaltung mit HBr (Tabelle 9).

Konden- sat	Konden- sations- zeit h	CH ₂ O- Verlust (Mole/Mol p-Kresol- dialkohol)	Br-Geh. (%) des HBr- Spalt- produk- tes	Dimethylen-äther- Brücken in % aus CH ₂ O- Verlust	Br-Geh.
K 5	4	0,0007	54,36	99,9	100
K 3	8	0,0026	53,78	99,7	97,5
K 4	12	0,0023	53,58	99,8	96,8

Theoretischer Grenzwert für reine Poly-oxybenzyläther: 54,36.

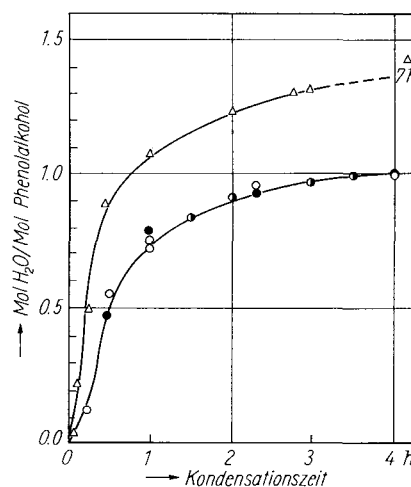
Tabelle 9

Quantitative Bestimmung der Dimethylenäther-Brücken in linearen Poly-oxybenzyläthern aus 2,6-Di-(oxymethyl)-4-methylphenol

Kondensiert man 2,4,6-Tri-(oxymethyl)-phenol (VII) unter gleichen Bedingungen wie XIX, so erhält man räumlich gebaute Polyoxy-benzyläther (XXII, Gleichung 11 b)⁶⁰⁾.

⁶⁰⁾ H. Kämmerer u. M. Großmann, unveröffentl. Versuche; nach persönlicher Mitteilung von Dr. Reese, Chemische Werke Albert, sind von ihm am Phenoltrialkohol gleichartige Ergebnisse erzielt worden. Wir möchten nicht versäumen, auch hier Dr. Reese für das Überlassen von Phenoltrialkohol vielmals zu danken; H. Kämmerer u. M. Großmann, diese Ztschr. 65, 263 [1953].

Für die Konstitution von XXII spricht die Wasserabspaltung von nicht ganz 1,5 Mole/Mol VII (Bild 5). Selbst nach 14 h Kondensationszeit wird bei 130 °C dieser Wert der Wasserabspaltung nicht überschritten; die Formalddehyd-Abspaltung erreicht dabei 0,0042 Mole/Mol VII.



[A 870.5]

Bild 5

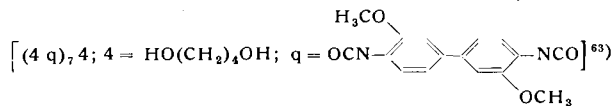
Schmelzkondensation von 2,6-Bis(oxymethyl)-4-methyl-phenol (XIX, ○ und ●) und 2,4,6-Tri(oxymethyl)-phenol (VII, Δ) bei 130 °C, unter N₂, Ausschluß von Alkali, in Platin-(Δ, ●) und in Silber-(○)-Gefäßen; Schmelzhöhe etwa 1 mm

Dies bedeutet, daß mehr als 99% aller geknüpften Bindungen Dimethylenäther-Brücken sind. Das 14 h-Kondensat ist in Benzol völlig unlöslich und zeigt keine Quellung. Eine mit Benzol überschichtete Probe löst sich beim Einleiten von gasförmigem HBr bei Zimmertemperatur während anderthalb Tage auf. Das abgetrennte Reaktionsprodukt enthält im Mittel 60,8% Br, was, selbst wenn man die Zersetzung von 2,4,6-Tribrommethylphenol außer Betracht läßt, immer noch 91% Dimethylenäther-Brücken bedeutet. Daneben sind die Dimethylenäther-Brücken in XXII durch Abbau mit 2,4-Xylenol bzw. p-Kresol und Phosphoroxychlorid nachweisbar⁵⁷⁾.

Lineare, gelöste Poly-oxybenzyläther lassen sich durch Zugabe von Fällungsmittel in Fraktionen mit verschiedenem (durchschnittlichen) Molekulargewicht zerlegen. Dabei wurde die sog. Fällbarkeit (γ*)⁶¹⁾ bestimmt. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an derartigen Fraktionen konnten bei durchschnittlichen Molekulargewichten (Zahlenmittel) von 4000 bis 20000 mit einem modifizierten Heppschen Osmometer ausgeführt werden (Tabelle 10). Dieses Osmometer wurde mit Substanzen

⁶¹⁾ H. Kämmerer, W. Kern u. G. Heuser, J. Polymer Sci., im Druck.

überprüft, deren Molekulargewichte bekannt waren. Ein Polyester, dessen Molekulargewicht nach der Anilin-Methode⁶²⁾ 4000 und durch Titration der Carboxyl-Endgruppen 4100 betrug, besaß ein osmotisches Molekulargewicht von 4500. Weiter zeigte ein molekular einheitliches Polyurethan

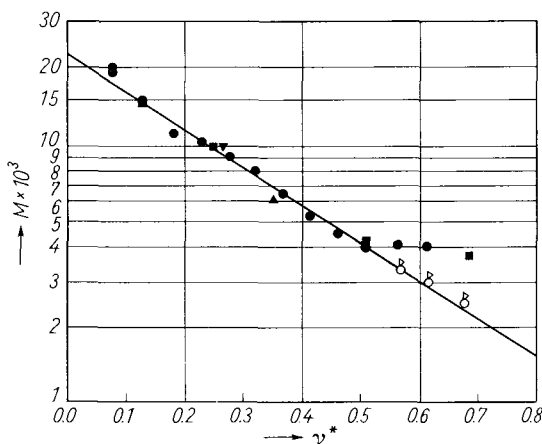


ein osmotisches Molekulargewicht von 2900 bzw. 3000, während nach der Synthese 2792 zu erwarten war.

Bezeichnung d. Fraktionen	Konz. c [g/l]	Osmot. Druck p [atm·10 ⁻³]	Red. osmot. Druck p/c [1·atm/g 10 ⁴]	Mol.-Gew. M _n	Temp. °K
K 9/Fr. 1	2,31	2,8	0,12		297,5
		2,8	0,12	20200	296
2	2,24	3,55	0,16		294
		3,6	0,16	15100	295
3	1,88	4,0	0,21		293,5
		3,9	0,21	11450	293,5
4	1,96	4,5	0,23		294
		4,45	0,23	10550	294
5	1,96	5,1	0,26		294
		5,1	0,26	9350	296
6	1,97	5,85	0,30		293
		5,95	0,30	8050	294,5
7	1,96	7,1	0,36		297
		7,25	0,37	6650	297
8	2,02	9,0	0,45		295
		9,1	0,45	5450	295,5
9	1,84	9,8	0,53		295,5
		9,6	0,52	4600	297,5
K 11/Fr. 1	1,90	3,2	0,17	14300	294,5
3	2,09	5,0	0,24	10100	295
8	1,62	8,9	0,55		296
		9,0	0,56	4350	295
K 10/Fr. 3	1,99	7,9	0,40		295,5
		7,8	0,39	6150	296
K 13/Fr. 5	2,12	5,2	0,24		294
		5,1	0,24	9900	295

Tabelle 10. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten, linearen Poly-oxybenzyläthern mit Hilfe eines modifizierten Heppschens Osmometers⁶¹⁾

Nach Morey und Tamblin⁶⁴⁾ besteht zwischen dem Molekulargewicht (M) und der Fällbarkeit (γ^*) folgender Zusammenhang: $\log M = a - b \cdot \gamma^*$ (a, b: Konstante),



[A 870.6]

Bild 6

Molekulargewicht (Zahlenmittel) von fraktionierten, linearen Poly-oxybenzyläthern in Abhängigkeit von der Fällbarkeit (γ^*). Die Kondensate, aus denen die Fraktionen stammen, wurden hergestellt in Pt- oder Ag-Gefäßen, bei 130°C und unter N₂; Kondensationszeiten: 3 h = Δ ; 7 h = ∇ ; 12 h = \square ; 15 h = \bullet ; \circ = berechnet aus den polymeranalog. Urethanen (Meßpunkte der ursprüngl. Polykondensat-Harz-) fraktionen darüber).

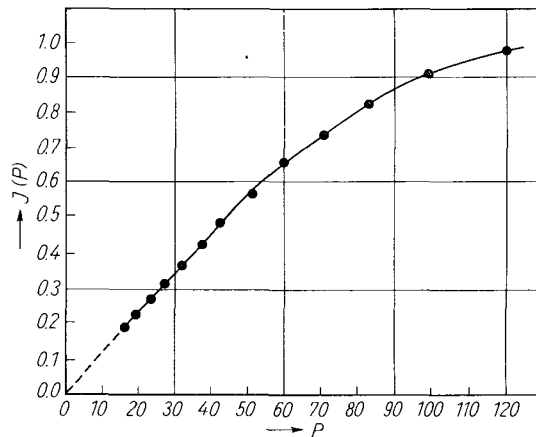
⁶²⁾ W. Kern, R. Munk, A. Sabel u. K. H. Schmidt, Makromolekulare Chem. 17, 201, 219 [1955].

⁶³⁾ W. Kern u. W. Thoma, ebenda 16, 108 [1955].

⁶⁴⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. 171 A, 129 [1934]; G. V. Schulz u. B. Jirgensons, ebenda 46 B, 105 [1940]; D. R. Morey u. J. W. Tamblin, J. appl. Physics 16, 419 [1945].

der auch bei linearen Poly-oxybenzyläthern (XXI) gefunden werden kann⁶¹⁾.

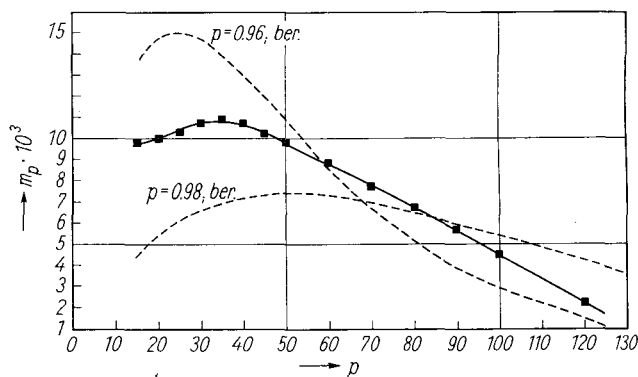
Wie Bild 6 zeigt, ist diese Gleichung von M = 4000 bis 20000 erfüllt. Der Gültigkeitsbereich wird auf M = 2500 erweitert, wenn man Fraktionen mit M = 4000 bis 2500 polymeranalog mit Phenylisocyanat zu Polyurethanen umsetzt und aus dem osmotisch bestimmten Molekulargewicht der Polyurethane auf das Molekulargewicht der ursprünglichen Poly-oxybenzyläther zurückrechnet. Aus diesen Messungen können Molekulargewichtsverteilungsfunktionen (integrale, Bild 7, und differentielle Massen-



[A 870.7]

Bild 7

Integrale Massenverteilungsfunktion eines Poly-oxybenzyläthers aus 2,6-Di-(oxymethyl)-4-methyl-phenol (XIX), bei 130°C unter N₂ während 15 h kondensiert (Silbertiegel)



[A 870.8]

Bild 8

Experimentell bestimmte, differentielle Massenverteilungsfunktion eines Poly-oxybenzyläthers (Kondensationsbedingungen wie bei Bild 7) im Vergleich mit nach Flory⁶⁵⁾ berechneten Verteilungsfunktionen

verteilungsfunktion, Bild 8) ermittelt werden, wenn man den nicht erfaßten Bereich vom Polymerisationsgrad 1 bis 17 außer Betracht läßt. Vergleicht man die gefundene differentielle Massenverteilungsfunktion mit nach Flory⁶⁵⁾ berechneten Funktionen, so kann man der gefundenen Funktion in Bild 8 einen Umsetzungsgrad von $p = 0,97$ zuordnen. Aus dem während der Kondensation abgespaltenen, quantitativ bestimmten Wasser ergibt sich in guter Übereinstimmung $p = 0,98$.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der chemischen Industrie (Fonds der chemischen Industrie) und der Firma Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich, bestens für die großzügige Unterstützung. Zu Dank verpflichtet sind der Verfasser und seine Mitarbeiter auch Prof. Dr. W. Kern für mannigfache Hilfe.

Eingegangen am 16. Dezember 1957 [A 870]

⁶⁵⁾ P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 58, 1877 [1936].