

# Über Phenol-Formaldehyd-Kondensate definierter Konstitution und einheitlicher Molekelgröße

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

Von Prof. Dr. H. KÄMMERER

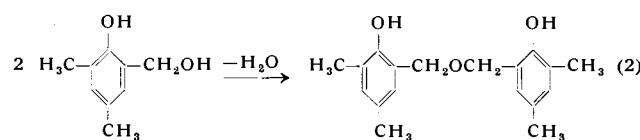
Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

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 Polyoxybenzyläthern, 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 letzten 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

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

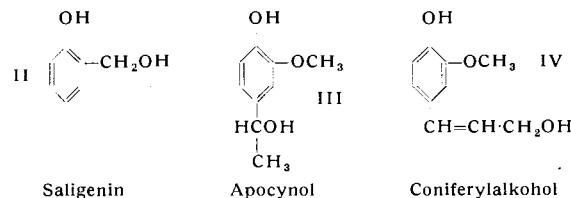


Daneben spielen sich, bevorzugt bei höherer Temperatur, Oxydo-reduktions-, Polymerisations- und Cyclisierungs-Reaktionen ab. Schließlich finden auch Abbau-Reaktionen statt.

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 untersuchen<sup>2)</sup> (vgl. die folgenden Abschnitte).

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

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



Das Synonym Oxyphenylparaffin-alkohole<sup>3)</sup> für Phenolalkohole hat schon einschränkenden Sinn. Die manchmal anzutreffende Gleichsetzung der Oxymethylphenole mit Phenolalkoholen betrifft

<sup>2)</sup> 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“.

<sup>3)</sup> Außer in den unter <sup>2)</sup> 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. 366ff.; 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.

mit Formaldehyd kondensiert werden können<sup>1)</sup>. 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 alkalischer Medium oder aus Oxybenzyläthern durch Formaldehyd-Abspaltung (Gleichung 1b) entstehen können.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. a) *K. Hultzsch*: *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.

dann nur noch die Oxyphenyl-Derivate des Methylalkohols. Diese Oxymethoxy-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-Gruppen<sup>4)</sup>.

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

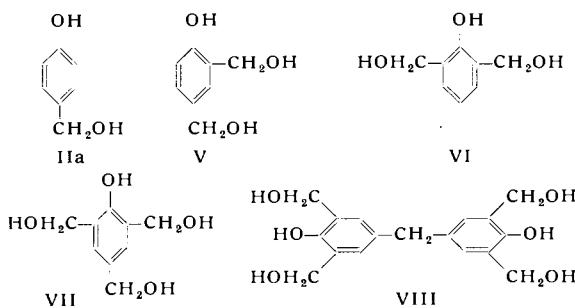
3. Phenole mit a) acylierter oder verätherter bzw. b) auch ungeschützter phenolischer Hydroxyl-Gruppe können in Seitenketten halogeniert und die Monohalogenide zu Alkoholen hydrolysiert werden.

4. Durch Behandeln von Phenolaldehyden mit Alkalilauge (*Cannizzaro-Reaktion*) und von Phenolcarbonsäure-amiden mit Natriumamalgam<sup>5)</sup>.

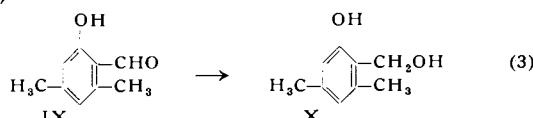
5. Durch Umsetzung von Aminophenyl-alkoholen mit salpetriger Säure<sup>6)</sup>.

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 Methylenchlorid<sup>7)</sup>.



Derartige Gemische sind schwierig zu trennen, da die Oxymethoxy-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<sub>2</sub> 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-Oxy-methyl-3,5-dimethylphenol (X)<sup>20)</sup> zeigt, die nach Gleichung (3) verlaufen sollte:



Darstellungs-verfahren	Ausgangsprodukt	→	Phenolalkohol
1a	Salicin (Glucosid)	Emulsin →	Saligenin (II) <sup>8)</sup>
1a	Coniferin (Glucosid)	Emulsin →	Coniferylalkohol (IV) <sup>9)</sup>
1b	Siambenzoe	→	Coniferylalkohol (IV) <sup>10)</sup>
2a	Salicylaldehyd	PtO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> →	Saligenin (II) <sup>11)</sup>
2a	3,5-Dimethylphenol-2-aldehyd (X)	LiAlH <sub>4</sub> →	2-Oxy-methyl-3,5-dimethylphenol (X) <sup>12)</sup>
2c	2-Acetoxyisophthalsäure-dimethylester	LiAlH <sub>4</sub> →	2,6-Bis-oxy-methylphenol (VI) <sup>13)</sup>
3b	2,6-Dibrom-4-brommethyl-phenol	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O →	2,6-Dibrom-4-oxy-methyl-phenol <sup>14)</sup>
6	Vanillinbenzoat	CH <sub>3</sub> MgJ →	Benzoylapocynol → Apocynol (III) <sup>15)</sup>
7a	p-Kresol	→	2,6-Bis-oxy-methyl-4-methylphenol (XIX) <sup>16)</sup>
7b	o-Nitrophenol	→	3-Nitro-4-oxybenzylalkohol <sup>17)</sup>

Tabelle 1. Beispiele zur Darstellung von Phenolalkoholen

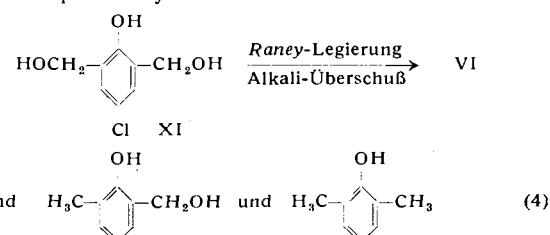
Die Darstellung der Oxy-methylphenole nach 7a), die von *Lederer*<sup>18)</sup> und *Manasse*<sup>19)</sup> gefunden wurde, führt oft mit guten Ausbeuten zum gewünschten Phenolalkohol.

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-Oxy-methyl-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'-tetraoxymethyl-diphenylmethan (VIII) und anderen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten:

- <sup>4)</sup> H. Richtzenhain, Ber. dtsc. chem. Ges. 77, 409 [1944].
- <sup>5)</sup> A. Hutchinson, ebenda 24, 173 [1891].
- <sup>6)</sup> C. Paal u. H. Semminger, ebenda 27, 1084 [1894].
- <sup>7)</sup> W. H. Greene, ref. ebenda 13, 435 [1880].
- <sup>8)</sup> R. Piria, Liebigs Ann. Chem. 56, 37 [1845].
- <sup>9)</sup> F. Tiemann u. W. Haarmann, Ber. dtsc. chem. Ges. 7, 611 [1874]; 18, 1595 [1885].
- <sup>10)</sup> K. Freudenberg u. F. Bittner, Chem. Ber. 83, 600 [1950]; K. Freudenberg u. G. Achtehn, ebenda 88, 10 [1955].
- <sup>11)</sup> W. H. Carothers u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 46, 1680 [1924].
- <sup>12)</sup> S. R. Finn u. J. W. G. Musty, J. appl. Chem. 1, 182 [1951].
- <sup>13)</sup> T. Yamazaki, J. Inst. Polytechn. [Osaka] 4 C, 257 [1954].
- <sup>14)</sup> K. v. Auwers u. S. Daecke, Ber. dtsc. chem. Ges. 32, 3377 [1899].
- <sup>15)</sup> H. Finnemore, J. chem. Soc. [London] 93, 1520 [1908].
- <sup>16)</sup> F. Ullmann u. K. Brittnar, Ber. dtsc. chem. Ges. 42, 2539 [1909].
- <sup>17)</sup> Bayer u. Co., DRP. 113723 vom 19. 9. 1900 u. 114194 vom 3. 10. 1900; R. Stoermer u. K. Behn, Ber. dtsc. chem. Ges. 34, 2455 [1901]; A. Eichengrün, ref. in Chem. Zbl. 1902, II, 894; J. B. Fishman, J. Amer. chem. Soc. 42, 2288 [1920].
- <sup>18)</sup> L. Lederer, J. prakt. Chem. (2) 50, 223 [1894].
- <sup>19)</sup> O. Manasse, Ber. dtsc. 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<sub>4</sub> führte schließlich zur gewünschten Verbindung X.

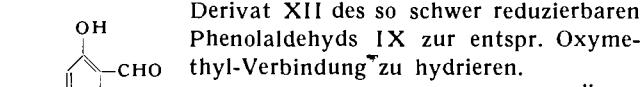
Um die schwierige Trennung empfindlicher Oxy-methylphenole zu umgehen, kann man die reaktionsfähigen Wasserstoff-Atome, die nicht mit Formaldehyd reagieren sollen, durch Halogen substituieren, was in der angelsächsischen Literatur mit „halogen blocking“ bezeichnet wird. Danach lässt man entspr. 7a mit Formaldehyd reagieren und enthalogeniert zum gewünschten Oxy-methylphenol. So wurde 4-Chlor-2,6-bisoxymethyl-phenol (XI) mit *Raney-Legierung* und einem Überschuß an Alkali behandelt<sup>21)</sup>. Die Reduktion führte aber weiter und ergab neben dem gewünschten 2,6-Bisoxymethyl-phenol (VI) auch die entspr. Methyl-Derivate:



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

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

Die Enthalogenierung ist ferner möglich mit Natrium in Amylalkohol, Wasserstoff und Palladium auf Holzkohle und Natrium in flüssigem Ammoniak<sup>22</sup>). 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 Enthalogenierung in Oxymethyl-phenole ohne merkbare Nebenreaktionen<sup>23</sup>) (Tabelle 2). Diese milden und einfachen Bedingungen genügen auch, um das Chlor-



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, enthalogenierenden Hydrierung von Halogen-phenolalkoholen entstehen z. B.

	Ausbeute (%)	Fp °C	a) gef.	b) Lit.
R=Cl, R'=R''=H	72		83,5-84	83,5-84
R=Cl, R'=H, R''=CH <sub>3</sub>	95 (roh)		103	109 (80)
R=Cl, R'=R''=CH <sub>3</sub>	—		86	88
R=H, R'=R''=CH <sub>3</sub>	80		86	88

	Ausbeute (%)	Fp °C	a) gef.	b) Lit.
R=Cl	40		107	107
R=Br	40		107	107

	Ausbeute (%)	Fp °C	a) gef.	b) Lit.
R=R'=H	85		99	101
R=H, R'=CH <sub>3</sub>	81 (roh)		94	96
R=R'=CH <sub>3</sub>	73		147	147

	Ausbeute (%)	Fp °C	a) gef.	b) Lit.
R=H	60		93,5-94	96
R=CH <sub>3</sub>	85 (roh)		129,5	132

	Ausbeute (%)	Fp °C	a) gef.	b) Lit.
R=Cl	52		136	136
R=Br	65		136	136

Tabelle 2

Durch hydrierende Enthalogenierung dargestellte Oxymethylphenole (Phenolalkohole)<sup>23</sup>)

<sup>22</sup>) Vgl. 1b), S. 102; weitere Beispiele: W. J. Burke, S. H. Ruetman, C. W. Stephans 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].

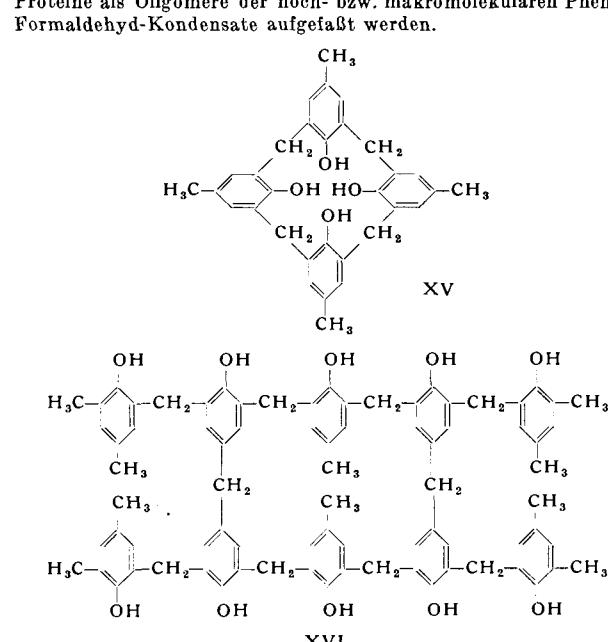
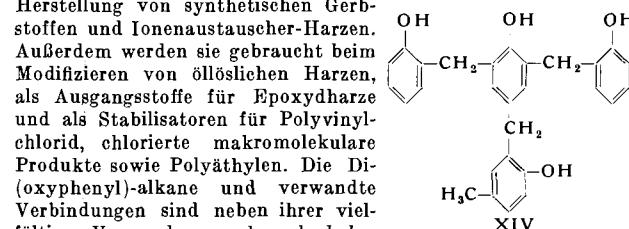
<sup>23</sup>) H. Kämmerer u. M. Großmann, Chem. Ber. 86, 1492 [1953].

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

### Darstellung höhermolekularer, molekulareinheitlicher Phenol-Formaldehyd-Kondensate mit definierter Konstitution

Niedermolekulare Kondensate mit zwei über Alkylen- bzw. über Methylen-Brücken verbundenen Phenol-Resten sind in großer Zahl bekannt<sup>24</sup>). So wurden alle isomeren Di-(oxyphenyl)-methane dargestellt<sup>25</sup>) (Beispiel: XIII), ebenso die Di-(oxyphenyl)-methane, bei denen jeder Oxyphenyl-Rest noch eine Methyl-Gruppe besitzt<sup>26</sup>).

Daneben kennt man Verbindungen, in denen mehr als zwei Phenol-Kerne meistens über Methylen-Brücken verknüpft sind (Beispiel: XIV)<sup>27</sup>). Derartige Substanzen sind keim- bzw. bakterientötend und oberflächenwirksam; sie finden Verwendung als Antioxydantien, Pharmazeutica, 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-Aldehydhärze von Bedeutung. Dafür sicher ebenso wichtig sind cyclische Phenol-Formaldehyd-Kondensate (XV und XVI), die in neuerer Zeit dargestellt wurden<sup>28</sup>). 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.



<sup>24</sup>) 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. Schruder, 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].

<sup>25</sup>) Vgl. z. B. 1b), S. 64, Tab. I.

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

<sup>27</sup>) E. Ziegler, Öster. Chemiker-Ztg. 49, 92 [1948]; A. T. Carpenter u. R. F. Hunter, J. appl. Chem. 7, 217 [1951]; H. L. Bender, A. G. Farnham, J. W. Gurter, 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. Takashashi, 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].

<sup>28</sup>) 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 Phenolkerne enthalten, sind schon länger bekannt<sup>29)</sup>.

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 verknüpft<sup>30)</sup> (Tabelle 3). Zinke und Mitarbeiter haben eine ähnliche Reihe aus p-tert.-Butylphenol und Formaldehyd aufgebaut<sup>31)</sup> (Tabelle 3).

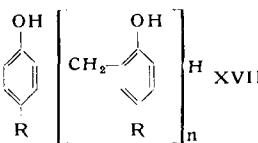
p-Kresol-Reihe <sup>30)</sup> R = CH <sub>3</sub>			p-t-Butylphenol-Reihe <sup>31)</sup> R = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
n	Fp °C	Molgew.	n	Fp °C	Molgew.
1	126	228	1	156	312
2	215	348	2	216–217	475
3	173	469	3	206–207	637
	177–179 <sup>32)</sup>		4	199–201*)	799
4	202–206	589	5	250*)	961
	112 <sup>32)</sup>		6	246–247*)	1123
	118–120 <sup>33)</sup>		7	253–256*)	1285

\*) Tauchschmelzpunkt

Tabelle 3

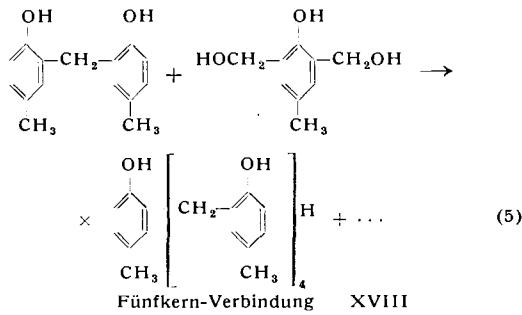
Polymerhomologe Reihen von p-Kresol- bzw. p-tert.-Butylphenol-Formaldehyd-Kondensaten

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

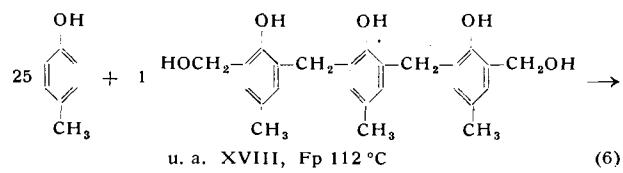


die Verbindung mit n = 4 mit „Fünfkern-Verbindung“ bezeichnet. Beim Vergleich der von verschiedener Seite erhaltenen, recht unterschiedlichen Schmelzpunkte der Fünfkern-Verbindung er-

hebt sich die Frage nach der Sicherung der angegebenen Konstitution. Koebner<sup>30)</sup> hat seine Fünfkern-Verbindung mit einem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen (1:1) dargestellt, das aber die Polykondensation (Harzbildung) begünstigt (Gleichung 5):



Beim Nacharbeiten dieses Versuchs<sup>32)</sup> wurde tatsächlich nur Harz erhalten, aus dem keine kristallisierte Verbindung gewonnen werden konnte. Verbessert man das Molverhältnis der Ausgangsverbindungen<sup>32)</sup> (Gleichung 6), so lässt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Molekular-Destillation eine kristallisierte Verbindung mit dem Fp 112 °C gewinnen:



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

<sup>30)</sup> M. Koebner, diese Ztschr. 46, 251 [1933].

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

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

<sup>33)</sup> H. Kämmerer u. W. Rausch, unveröffentl. Versuche.

Es gelang uns<sup>34)</sup>, 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 Barthel<sup>35)</sup> und wohl auch von anderer Seite<sup>36)</sup> 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 Zweikernbis 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<sub>max</sub> 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

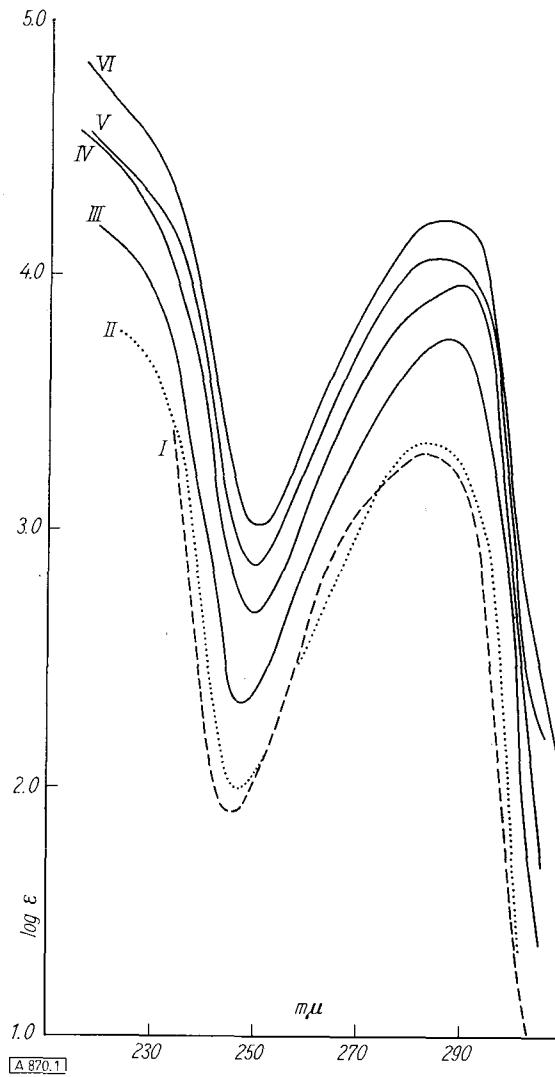


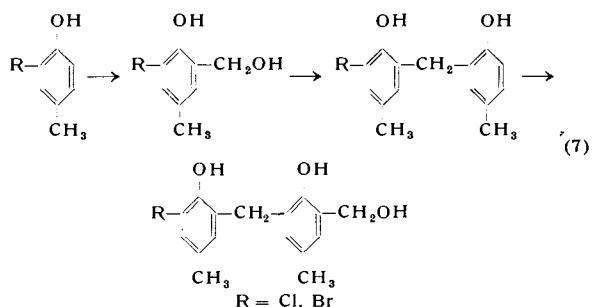
Bild 1  
UV-Spektren von p-Kresol (I), m-4-Xylenol (II), Koebnerscher Zweikern-Verbindung (III), Drei- (IV), Vier- (V) und Fünfkern-Verbindung (VI) (s. Tabelle 3, p-Kresol-Reihe) nach Hunter<sup>32)</sup>

<sup>34)</sup> H. Kämmerer u. H. Schweikert, unveröffentl. Versuche.

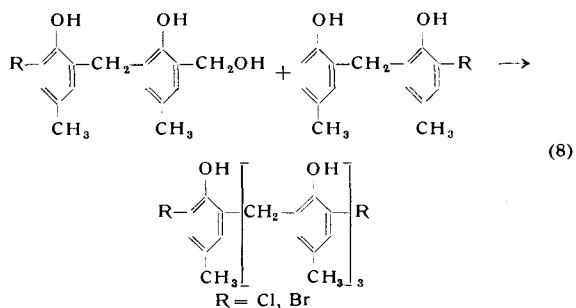
<sup>35)</sup> R. Barthel, Dissert., Leipzig 1936, S. 37.

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

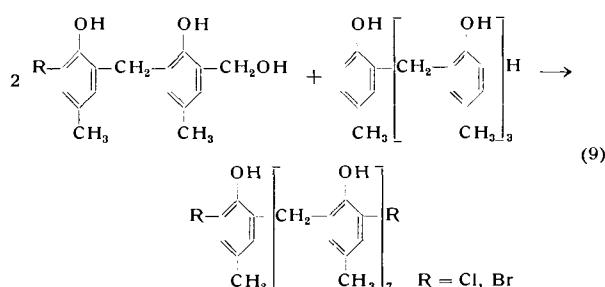
Verbindungen zu umgehen und 3. schließlich Cyclisierungs-Reaktionen, die zu Produkten wie XV führen, auszuschließen, wurde folgender Syntheseweg gewählt: p-Kresol, dessen eine reaktionsfähige o-Stelle halogeniert war, wurde nach Schema 7a (s. o.) in das Oxymethylphenol verwandelt, dann mit p-Kresol in das entspr. Di-(oxyphenyl)-methan übergeführt und schließlich mit Formaldehyd methyloliert (Gleichung 7).



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 vorgehenden 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 Kernwasserstoffatome enthält, kann zur Darstellung eines molekulareinheitlichen Kondensats dienen.

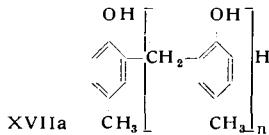


Die nach den Gleichungen 8 und 9 erhaltenen Verbindungen (Tabelle 5 und 6) gehören nach ihrer hydrierenden Enthalogenierung zu der polymerhomologen Reihe, deren Aufbau von Koebner<sup>30)</sup> aus p-Kresol und Formaldehyd begonnen wurde (Tabelle 4):

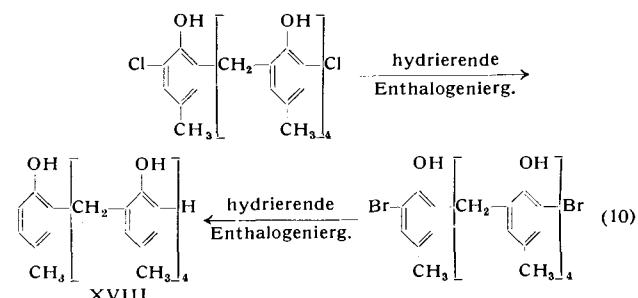
n	Summenformel	Fp °C	Mol.-Gew. <sup>33)</sup> a) ber. b) kryosc.	Durch hydrier. Enthalogenier. aus <sup>33)</sup>	Reinausbeute in %
4	$C_{39}H_{40}O_5$	118— 120	589 570	$C_{39}H_{38}O_5Cl_2$ $C_{39}H_{38}O_5Br_2$	83 81
5	$C_{47}H_{48}O_6$	215— 217	709 672	$C_{47}H_{46}O_6Br_2$	77
6	$C_{55}H_{56}O_7$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

Tabelle 4

Fortsetzung der Koebnerschen polymerhomologen Reihe von p-Kresol-Formaldehyd-Kondensaten<sup>37)</sup>



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



Die Reaktionsprodukte der hydrierenden Enthalogenierung soweit sie nach Gleichung (10) aus verschiedenen Ausgangsverbindungen gewonnen werden konnten, gaben bei der Mischschmelzprobe keine Depression des Schmelzpunkts. Außerdem zeigt das IR-Spektrum<sup>40)</sup> von XVIII Absorptionsbanden, die der 1,2,4-Tri-substitution des Benzols zugeordnet werden: z. B. bei  $12,4\mu$ , 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  $11,66\mu$ .

Nun kann man auch IR-Spektren, gewonnen mit KBr-Preßlingen der zu untersuchenden Probe, quantitativ auswerten, wenn Probe und KBr innig gemischt sind<sup>41)</sup>. Bei den IR-Spektren der p-Kresol-Formaldehyd-Kondensate XVII (R = CH<sub>3</sub>) sowie XVIIa nimmt die Größe der Absorptionsbande bei  $12,4\mu$  mit steigendem Molekulargewicht ab und die der Absorptionsbande bei  $11,66\mu$  mit steigendem Molekulargewicht zu. Die  $11,66\mu$ -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 Molekül<sup>42)</sup>. Bestimmt man die Banden-Teilektinktionen<sup>43)</sup> der Banden  $11,66\mu$  (Tetra-substitution) und  $12,4\mu$  (Tri-substitution) in XVIII, so

<sup>37)</sup> H. Kämmerer u. W. Rausch, unveröffentl. Versuche; W. Rausch, Dissert., Mainz 1957.

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

<sup>39)</sup> S. Tabellen 5 und 6.

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

<sup>41)</sup> J. J. Kirkland, Analytic. Chem. 27, 1537 [1955].

<sup>42)</sup> Veröffentlicht: ein Versuchs der quantitativen Auswertung in Vorbereitung.

<sup>43)</sup> 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].

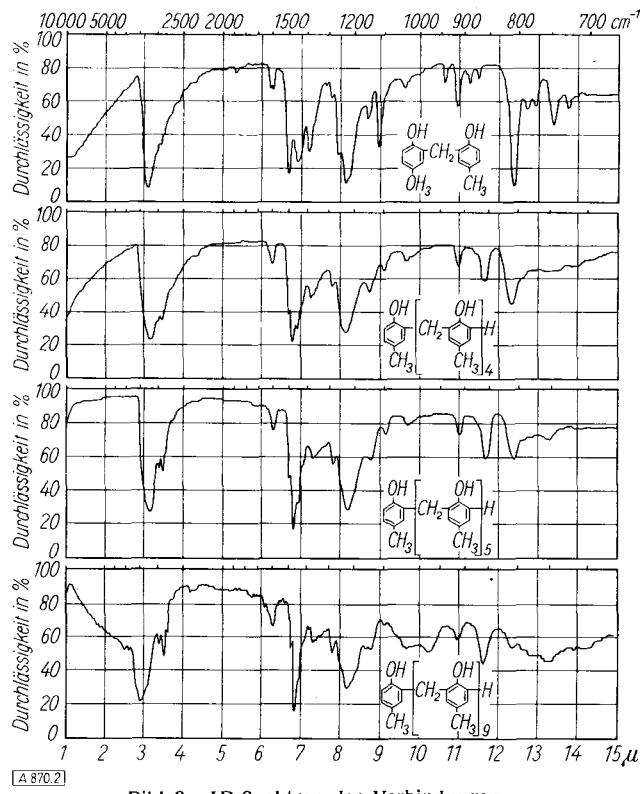
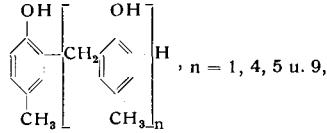


Bild 2. IR-Spektren der Verbindungen



Glieder der sogenannten Koebnerschen polymerhomologen Reihe; 3,0 bis 3,1 mg je Probe in 700 mg KBr gepräst, Leitz-IR-Spektrophotometer. Die Spektren von  $n = 1-4$  waren bekannt<sup>44)</sup>

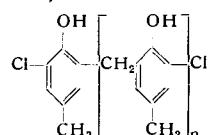
erhält man  $E_{12,4} \mu$ :  $E_{11,66} \mu = 0,204 : 2 \cdot 0,149 = 0,68$ , während das Verhältnis tri- zu tetra-substituierter Benzolkerne in XVIII 2:3 = 0,67 beträgt.

Da XVIII nur als Beispiel diente, 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 <sup>45)</sup> a) ber. b) gef.	F <sub>p</sub> °C	Ausb. (%)
1	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60,6 60,1	4,75 4,74	23,86 23,64	297 285	160	42
2	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	66,19 66,12	5,31 5,39	16,99 15,53	417 —	166— 166,5	57
3	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	69,3 69,8	5,63 5,81	13,19 13,16	538 532	208	75
4	C <sub>39</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>	71,23 71,42	5,82 5,75	10,78 10,91	658 629	134— 135*)	84
5	C <sub>47</sub> H <sub>46</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	72,58 72,52	5,96 5,92	9,12 9,04	778 722	260— 263*)	68
6	C <sub>55</sub> H <sub>54</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub>	73,57 73,50	6,06 6,18	7,90 7,99	898 839	273— 274*)	94
10	C <sub>87</sub> H <sub>86</sub> O <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub>	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 Reihe<sup>46)</sup>



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

<sup>45)</sup> S. Tabelle 4.

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

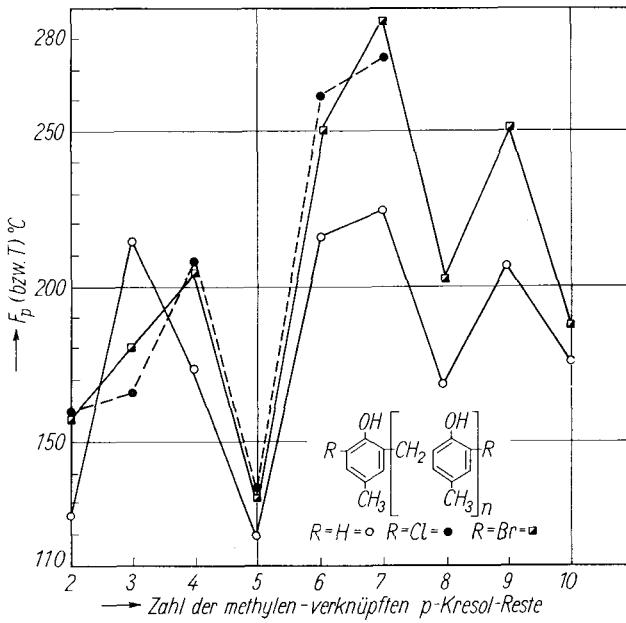
\*) Tauchschmelzpunkte.

Tabelle 6

Polymerhomologe Reihe von Ausgangsverbindungen (Brom-Derivate) zur Koebnerschen Reihe<sup>47)</sup>.

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 hat<sup>48)</sup>. 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 fällender Fraktionierung die Fraktionen nicht nach stetig fallendem durchschnittlichen Molekulargewicht aufgetrennt werden können.



[A 870.3]

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

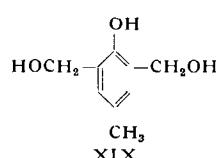
<sup>47)</sup> Dieselben, ebenda 24, 152 [1957].

<sup>48)</sup> 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

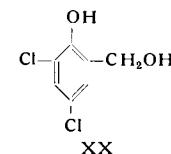
Erhitzt man z. B. 2,6-Bisoxymethyl-4-methylphenol (XIX) über seinen Schmelzpunkt bis etwa 150 °C, so werden im Laufe von 7 h etwa ein Mol Wasser/Mol XIX und etwa



0,01 Mole H<sub>2</sub>C=O/Mol XIX abgespalten. Ähnlich verhalten sich Verbindungen, bei denen in XIX an Stelle der Methyl-Gruppe C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> oder CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> steht<sup>49)</sup>. 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 besitzen<sup>50)</sup>. 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 entstehen<sup>57)</sup>. Kondensierte Ringsysteme wie Benzodioxane 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)<sup>58)</sup>. Gegen einen verzweigten oder gar kugelförmigen Bau der Kondensate aus XIX, auf den aus Viskositätsmessungen<sup>58)</sup> 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 alkalischer Medium eingeschleppt oder bei der Kondensation in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas von der Gefäßwandung abgegeben wird (Bild 4), so verläuft die Poly-



Reaktionsbedingg.	Abgespaltenen		Bestimmung von	
	a) H <sub>2</sub> O in Molen/ Mol XIX	b) H <sub>2</sub> C=O	a) H <sub>2</sub> O bzw. b) H <sub>2</sub> C=O	
Stufenweises Erhitzen auf 80 °, 100 ° und 185 °C während ~ 460 h <sup>51)</sup>	2,0	0	a) Gewichtsverlust b) kein Geruch	
1 h, 150 °C <sup>49)</sup>	0,99	0,55		
Jeweils 1/2 h erhitzen auf 135 °, 150 °, 160 ° und 175 °C <sup>50)</sup>	1,17	0,29	a) u. b) Pregl-Apparatur z. Mikrobest. von C u. H	
130 °C, 7 h <sup>52)</sup>	0,98	0,12	a) Gewichtsverlust — Gew. des Formaldehyds b) iodometr.	
Stufenweises Erhitzen auf 140 ° und 180 °C; so lange, bis kein H <sub>2</sub> O u. H <sub>2</sub> C=O mehr entwickeh <sup>53)</sup>	0,95 1,43	0,40— 0,60	a) + b) U-Rohr mit 1/2 Natriummetabisulfit u. 1/2 CaCl <sub>2</sub> ; b) Vorlage mit Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	
130 °C, 3 h <sup>54)</sup>	—	~0,2	b) Elementaranalyse	
130 °C, 7 h, unter N <sub>2</sub> in Platin- bzw. Silbergefäß <sup>55)</sup>	1,0	0,003—0,01	a) Gewichtsverlust — Gew. Formaldehyd; Titrat. nach K. Fischer; b) iodometr.; gravimetrisch. Dimedon	
135 °C, sonst wie zuvor <sup>56)</sup>	1,0	0,01	a) Titrat. nach K. Fischer; b) mit Dimedon	
180 °C, sonst wie zuvor <sup>56)</sup>	1,3	—	a) Titrat. nach K. Fischer	
207 °C, sonst wie zuvor <sup>56)</sup>	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 im Phenol-Formaldehydkondensaten 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<sub>2</sub>O/Mol XIX. Für derartige Polykondensate wird die Bezeichnung Poly-oxybenzyläther vorgeschlagen. In Gleichung 11a ist die Konstitution linearer

Frakitions- nummer	anteil	Chlor-Geh. %	Frakitions- nummer		Chlor-Geh. %
			anteil	Chlor-Geh. %	
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

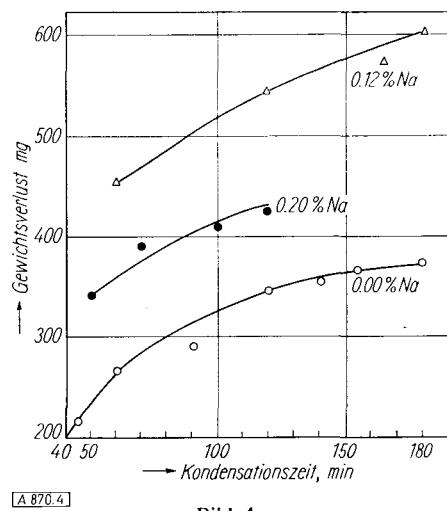
Tabelle 8

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 Mengen<sup>59)</sup>

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

<sup>58)</sup> R. E. Vogel, Kunststoffe 42, 17 [1952].

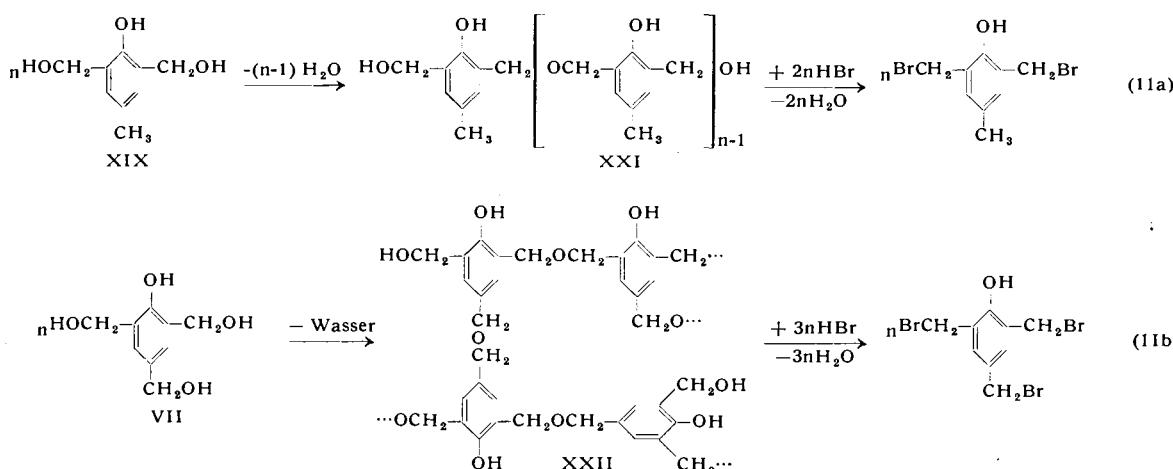
<sup>59)</sup> H. Kämmerer, unveröffentl. Versuche.



## 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 Einwaage von 3,605 g. Die in einer Platinenschale 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-oxybenzyl-äthern 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 <sub>2</sub> O-Verlust (Mole/Mol p-Kresol-dialkohol)	Br-Geh. (%) des HBr-Spalt- produk- tes	Dimethylen-äther- Brücken in % aus	
				CH <sub>2</sub> 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

### 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)<sup>60</sup>.

<sup>60</sup>) *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 Formaldehyd-Abspaltung erreicht dabei 0,0042 Mole/Mol VII.

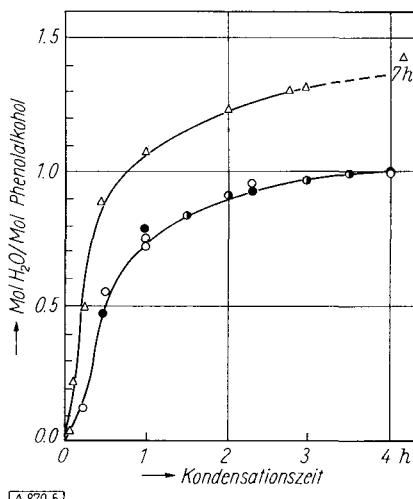


Bild 5

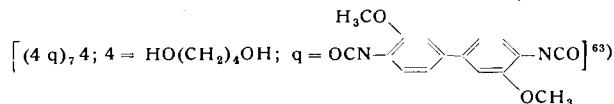
Schmelzkondensation von 2,6-Bis(oxymethyl)-4-methyl-phenol (XIX, ○ und ●) und 2,4,6-Tri(oxymethyl)-phenol (VII, Δ) bei 130 °C., unter N<sub>2</sub>, Ausschluß von Alkali, in Platin-(Δ, ●) und in Silber-(○)-Gefäßen: Schmelzhöhe etwa 1 mm

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-Tribrommethyl-phenol 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 nachweisbar<sup>57).</sup>

Lineare, gelöste Poly-oxybenzyläther lassen sich durch Zugabe von Fällungsmittel in Fraktionen mit verschiedenem (durchschnittlichen) Molekulargewicht zerlegen. Dabei wurde die sog. Fällbarkeit ( $\gamma^*$ )<sup>61</sup> 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,

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

überprüft, deren Molekulargewichte bekannt waren. Ein Polyester, dessen Molekulargewicht nach der Anilin-Methode<sup>62</sup>) 4000 und durch Titration der Carboxyl-Endgruppen 4100 betrug, besaß ein osmotisches Molekulargewicht von 4500. Weiter zeigte ein molekulareinheitliches 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 <sup>-3</sup> ]	Red. osmot. Druck p/c [1 · atm/g 10 <sup>4</sup> ]	Mol.-Gew. M <sub>n</sub>	Temp. °K
K 9/Fr. 1	2,31	2,8	0,12	20200	297,5
		2,8	0,12		296
	2,24	3,55	0,16		294
		3,6	0,16		295
	1,88	4,0	0,21		293,5
		3,9	0,21		293,5
	1,96	4,5	0,23		294
		4,45	0,23		294
	1,96	5,1	0,26		294
		5,1	0,26		296
K 11/Fr. 1	1,97	5,85	0,30	9350	293
		5,95	0,30		294,5
	1,96	7,1	0,36		297
		7,25	0,37		297
	2,02	9,0	0,45		295
K 10/Fr. 3		9,1	0,45	5450	295,5
	1,84	9,8	0,53		295,5
		9,6	0,52		296
	1,90	3,2	0,17		297,5
K 13/Fr. 5	2,09	5,0	0,24	10100	295
	1,62	8,9	0,55		296
		9,0	0,56		295
K 10/Fr. 3	1,99	7,9	0,40	4350	295,5
		7,8	0,39		296
K 13/Fr. 5	2,12	5,2	0,24	9900	294
		5,1	0,24		295

Tabelle 10. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten, linearen Poly-oxybenzyläthern mit Hilfe eines modifizierten Heppischen Osmometers<sup>61)</sup>

Nach Morey und Tamblyn<sup>64)</sup> besteht zwischen dem Molekulargewicht (M) und der Fällbarkeit ( $\gamma^*$ ) folgender Zusammenhang:  $\log M = a - b \cdot \gamma^*$  (a, b: Konstante),

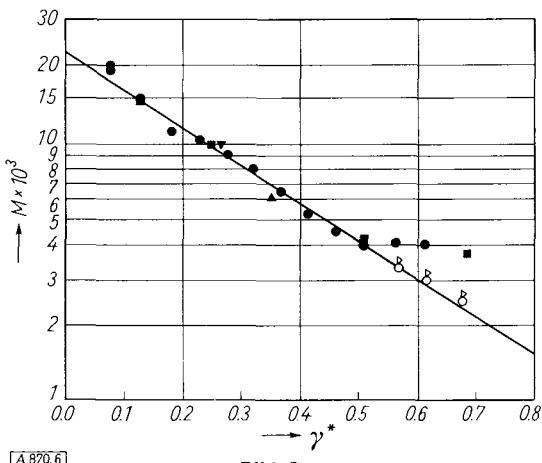


Bild 6

Molekulargewicht (Zahlenmittel) von fraktionierten, linearen Poly-oxybenzyläthern in Abhängigkeit von der Fällbarkeit ( $\gamma^*$ ). Die Kondensate, aus denen die Fraktionen stammen, wurden hergestellt in Pt- oder Ag-Gefäßen, bei 130°C und unter N<sub>2</sub>; Kondensationszeiten: 3 h = ▲; 7 h = ▼; 12 h = ■; 15 h = ●; § = berechnet aus den polymeranalog. Urethanen (Meßpunkte der ursprüngl. Polykondensat-(Harz-)fraktionen darüber).

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

<sup>63)</sup> W. Kern u. W. Thoma, ebenda 16, 108 [1955].

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

der auch bei linearen Poly-oxybenzyläthern (XXI) gefunden werden kann<sup>61)</sup>.

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-

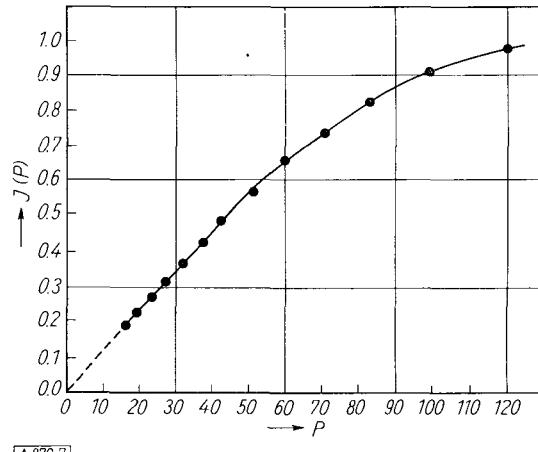


Bild 7

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

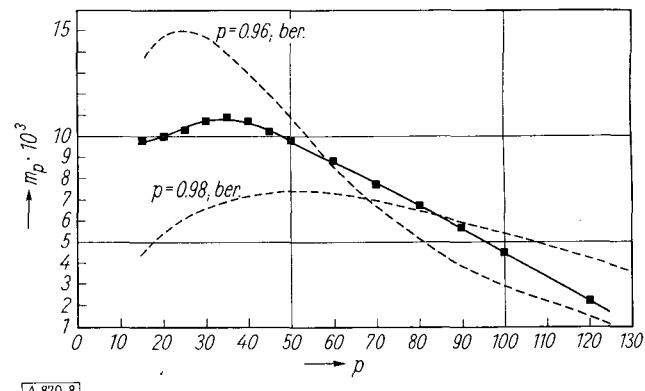


Bild 8

Experimentell bestimmte, differentielle Massenverteilungsfunktion eines Poly-oxybenzyläthers (Kondensationsbedingungen wie bei Bild 7) im Vergleich mit nach Flory<sup>65)</sup> 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 Flory<sup>65)</sup> 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]

<sup>65)</sup> P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 58, 1877 [1936].