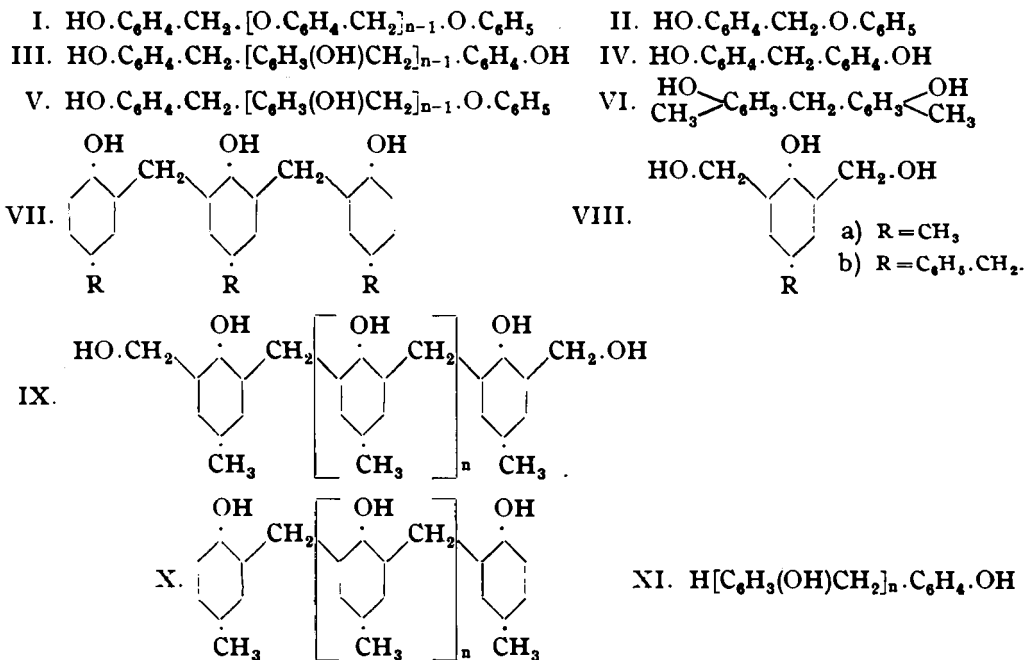


**344. A. Wanscheidt, A. Itenberg und T. Andrejewa:  
Über die Konstitution der Phenolaldehyd-Harze, VI. Mitteil.<sup>1)</sup>:  
Die Fraktionierung des Phenol-Novolaks.**

[Aus d. Laborat. für plast. Massen d. Leningrader Chem.-technolog. Instituts.]  
(Eingegangen am 7. Juli 1936.)

Obgleich nach den grundlegenden Arbeiten von Adolf von Baeyer die Kondensation der Phenole mit Aldehyden mehrmals untersucht worden ist, blieb bis vor kurzem in diesem Bereich eine große Lücke. Denn es erwies sich, daß bei der Einwirkung von  $\text{CH}_2\text{O}$  auf manche Phenole, z. B. auf das einfachste Phenol, die krystallisierten Phenolalkohole und Dioxydiaryl-methane sich nur mit kleiner Ausbeute bilden. Dagegen lassen sich aus Phenol und Formalin leicht Harze darstellen, und zwar in saurer Lösung die schmelzbaren Harze vom Novolak-Typus und in alkalischer die sog. Bakelite bzw. Resole, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie bei weiterem Erwärmen in nicht schmelzende und unlösliche Produkte übergehen.

Die Natur der Novolake und Resole ist aber, obwohl ihre Herstellung einen wichtigen Zweig der Kunstharz-Industrie darstellt, noch sehr wenig aufgeklärt. So wurde von manchen Autoren<sup>2)</sup> die Vermutung ausgesprochen, daß die Moleküle des Novolaks aus  $-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2-$  Resten aufgebaut sind und somit ätherartige Kondensationsprodukte der Phenolalkohole von der Formel I darstellen, wobei Baekeland und Bender<sup>3)</sup> dem Harze sogar die Konstitution des Oxyphenyl-phenoxy-methans (II) zuschrieben.



<sup>1)</sup> V. Mitteil.: Plast. Massen Nr. 6, 11 [1934] (russ.).

<sup>2)</sup> Redman, U. S. A. Pat. 1188014 [1916] u. 1242592 [1917]; vergl. auch Megson u. Drummond, Journ. Soc. chem. Ind. 251 T [1930].

<sup>3)</sup> Ind. Engin. Chem. 25, 225 [1925].

Andere Autoren nahmen an, daß bei der Harz-Bildung eine Kern-Kondensation auftritt und daß Novolak entweder ein Gemisch der isomeren Dioxydiphenyl-methane (IV) darstellt<sup>4)</sup> oder aus Polyphenolen von der Formel III zusammengesetzt ist<sup>5)</sup>.

Ferner könnte man annehmen, daß die Moleküle des Harzes, wie z. B. die Verbindung V, gleichzeitig ätherartige Anteile und Phenolreste mit freien Hydroxylen enthalten. Während einige Autoren Novolak als einheitliche Substanz betrachten, nehmen andere an, daß es ein kompliziertes Gemisch von Körpern verschiedenen Molekulargewichts darstellt<sup>6)</sup>. Diese Behauptungen wurden jedoch weder durch Elementaranalysen, noch durch Bestimmungen der betreffenden funktionellen Gruppen gestützt und die von manchen Autoren ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen, die Zahlen von 200<sup>7)</sup> oder 517—527<sup>8)</sup> ergaben, ließen keinen definitiven Schluß auf die Größe der Moleküle des Novolaks ziehen.

Deswegen blieb auch die Frage über den Mechanismus der Harzbildung aus Phenol und  $\text{CH}_2\text{O}$  unklar und nur die Alkalilöslichkeit des Novolaks wies darauf hin, daß es reich an Phenol-Hydroxylen sei.

Die Vermutung, daß gewöhnliches Novolak aus Körpern mit dem Mol.-Gew. 200 besteht, ist jedoch abzulehnen, denn das Harz ist nur teilweise flüchtig, sogar im Vakuum, wobei es etwa 4.4'-Dioxydiphenyl-methan liefert. Letzteres sowie die 2.4'-Dioxy-Verbindung lassen sich bekanntlich auch mit Wasser aus dem Harz extrahieren<sup>9)</sup>. Verwendet man gewöhnliches, bei einem kleinen Überschuß an Phenol dargestelltes Harz, so beträgt die Ausbeute an diesen Verbindungen jedoch nur einige Prozent.

Dagegen gelang es Megson und Drummond sowie Koebner<sup>10)</sup>, aus dem *p*-Kresol-Novolak nicht nur Dioxyditolyl-methan (VIa), sondern auch ein 3-atomiges Phenol von der Konstitution VIIa zu isolieren, das auch durch Kondensation des Dimethylol-*p*-kresols (VIIIa) mit *p*-Kresol in saurer Lösung dargestellt werden konnte. Andererseits haben wir gemeinsam mit Balandina<sup>11)</sup> beobachtet, daß bei der Kondensation des *p*-Benzyl-phenols mit Formaldehyd in saurem Medium sich ein Harz bildet, welches reichliche Mengen eines Triphenols von der Formel VIIb enthält, und daß diese kristallinische Verbindung auch bei der Kondensation des Dimethylol-*p*-benzyl-phenols VIIIb mit *p*-Benzyl-phenol in Gegenwart von Säure entsteht. Endlich machte Koebner<sup>12)</sup> die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Formalin auf alkalische Lösungen der Verbindungen VI und VIIa die Dialkohole der Formel IX ( $n = 0$  bzw. 1) (wo  $n = 0$  oder 1) entstehen und daß aus letzteren und *p*-Kresol in saurer Lösung höher schmelzende Verbindungen vom Mol.-Gew. 415 und 574 sich bilden, denen, obgleich Analysen fehlten, die Konstitution X ( $n = 2$  bzw. 3) von 4- bzw. 5-kernigen Polyphenolen zugeschrieben worden ist. Andererseits lassen sich nach Koebner 4- bzw. 6-kernige Polyphenole von demselben Typus aus den Verbindungen VI bzw.

<sup>4)</sup> Raschig, Ztschr. angew. Chem. **25**, 1945 [1912]; Van Voorhaut, Kunststoffe **11**, 59 [1921].

<sup>5)</sup> Blumfeld, Chem.-Ztg. **53**, 493 [1929]; Pollak u. Riesenfeld, Ztschr. angew. Chem. **48**, 1129 [1930]. <sup>6)</sup> Koebner, Angew. Chem. **46**, 251 [1933].

<sup>7)</sup> s. Baekeland u. Bender, l. c.

<sup>8)</sup> s. Pollak u. Riesenfeld, l. c.

<sup>9)</sup> Baekeland, Ind. Engin. Chem. **18**, 506 [1913]; Traubenburg, Ztschr. angew. Chem. **26**, 515 [1923]. <sup>10)</sup> s. Anmerkk. 2 u. 6.

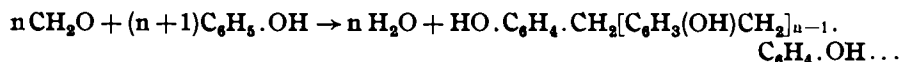
<sup>11)</sup> Plast. Massen Nr. 6, 11 [1934] (russ.).

<sup>12)</sup> Angew. Chem. **46**, 251 [1933].

VIIa und Formalin, sowie das 7-kernige Polyphenol aus *p*-Kresol-dialkohol und der Verbindung VIIa, allerdings in unreinem Zustande, darstellen, wobei schon das 6-kernige Polyphenol keine Löslichkeit in Natronlauge aufweist.

Daraus wird nun der Schluß gezogen, daß das Novolak aus *p*-Kresol ein Gemisch von Verbindungen von der Formel X mit wechselndem *n* darstellt. Diese an und für sich sehr wahrscheinliche Hypothese wurde aber durch Isolierung und Untersuchung der höhermolekularen Bestandteile des Novolaks (als die Verbindung VII) nicht bestätigt, so daß sie gegenwärtig kaum begründet erscheint. Noch weniger begründet sind jedoch die entsprechenden Ansichten über die Natur des Phenol-Novolaks, das als Gemisch von Verbindungen von der Formel III betrachtet werden könnte. Höhermolekulare Polyphenole als die Dioxydiphenyl-methane sind in diesem Falle jedoch bis jetzt weder synthetisch noch durch Extraktion aus dem Novolak dargestellt worden. Es ist wahrscheinlich, daß ihre Isolierung aus dem Harz große Schwierigkeiten bieten wird, da sich das Phenol nicht nur in *o*-, sondern auch in *p*-Stellung mit Formaldehyd zu kondensieren vermag und deswegen eine große Zahl von isomeren Verbindungen von der Formel III (wo *n* > 1) liefern müßte.

Trotzdem kann man aus dem vorliegenden Versuchsmaterial schließen, daß auch das Phenol-Novolak ein Gemisch von Polyphenolen darstellt, die dadurch charakterisiert sind, daß bei der Harzbildung *n* + 1 Phenol-Reste durch *n* CH<sub>2</sub>-Gruppen verknüpft werden. Diese Kondensation könnte man deswegen durch die Gleichung:

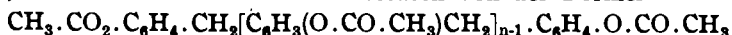


ausdrücken, wenn bewiesen wäre, daß dabei nur Kern-Kondensation auftreten würde. Die letztere Frage könnte man jedoch auf Grund der Ergebnisse der OH-Bestimmung leicht beantworten. Während der O-Gehalt der Verbindungen I—V nicht kleiner als 15.1 (bei *M* = ∞) und nicht höher als 16% ist, hängt der OH-Gehalt dieser Verbindungen von der Art der O-Bindung ab; er liegt bei der Verbindung III zwischen 16 und 17; die Verbindungen I und V mit ätherartig gebundenem Sauerstoff (*n* = 1—6 oder *M* = 200—732) besitzen 8.5 bis 2.3 oder 8.5 bis 14% OH-Gruppen. Deswegen müßte der OH-Gehalt eines Harzes, welches aus Polyphenolen von den Formeln III oder XI besteht, nicht weniger als 16% OH betragen, wenn das Harz keine merklichen Mengen der Verbindungen I oder V enthält, wobei man dessen OH-Gehalt aus dem mittleren Molekulargewicht des Harzes berechnen könnte. Wären aber Phenolalkohole dem Harze beigemengt, so sollten seine OH- und O-Gehalte merklich höher, als die aus dem Molekulargewicht berechneten sein. Deswegen haben wir unlängst gemeinsam mit Erlykowa und Simonoff<sup>13)</sup> ein gewöhnliches, aus 7 Mol. Phenol und 6 Mol. CH<sub>2</sub>O (in Gestalt von Formalin) dargestelltes Novolak eingehender untersucht, wobei das Harz vor der Analyse von Phenol, Wasser und anderen leicht flüchtigen Bestandteilen peinlichst befreit wurde.

Dieses Harz wies bei der Bestimmung nach der Methode von Rast ein Mol.-Gew. von 600, also einen Polymerisationsgrad *n* = 4.8 auf, woraus folgt, daß sein O- und OH-Gehalt, wenn es aus Verbindungen von der Formel XI

<sup>13)</sup> Plast. Massen Nr. 3, 17 [1934] (russ.).

besteht, 15.4% O und 16.36% OH betragen soll. Da nun die Analyse und die OH-Bestimmung (nach Verley in Pyridin) uns Zahlen von 15.2% O und 16.3% OH ergab, so konnte man schließen, daß die Formel XI die Konstitution der Komponente des Novolaks in der Tat richtig ausdrückt. Außerdem haben wir das Harz mit einem Überschuß von Essigsäure-anhydrid in Pyridin acetyliert und ein benzol-lösliches Acetyl-Novolak erhalten, welches bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol ein Mol.-Gew. von 820 und bei der Bestimmung nach Freudenberg einen Acetyl-Gehalt von 28.5% aufwies, während ein Gemisch von Acetaten von der Formel



beim mittleren  $n = 4.8$  ein Mol.-Gew. von 846 und einen Acetylgehalt von 29.6% aufweisen müßte. Endlich haben wir aus dem Novolak auch ein OH-freies Benzoyl-Derivat dargestellt, das in Benzol ein Mol.-Gew. von 1350 anstatt 1250 aufwies.

Diese Ergebnisse könnte man so auslegen, daß das von uns untersuchte Harz entweder hauptsächlich aus einem Gemisch von isomeren 6-atomigen Polyphenolen von der Formel XI mit  $n = 5$ , also aus Verbindungen von der Formel  $\text{C}_{41}\text{H}_{30}(\text{OH})_4$ , oder aus einem Gemisch von Verbindungen von derselben allgemeinen Formel, aber von wechselndem Polymerisationsgrad besteht. Diese Frage war jedoch nur durch Fraktionierungsversuche zu lösen, über die wir im folgenden berichten.

#### Die Fraktionierung des Phenol-Novolaks.

Das zur Fraktionierung verwendete Harz wies nach Entfernung des Phenols mit Wasserdampf und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz ein Mol.-Gew. von 640 auf. Die Fraktionierung erfolgte durch Fällung aus alkoholischer Lösung mit Wasser.

Wir erhielten 4 wasserunlösliche Fraktionen (IIa bis Va) und aus der Rest-Lösung eine wasserlösliche Fraktion (Ia), die gut getrocknet und gewogen wurden. Andererseits kann das Fraktionieren auch durch wiederholte Extraktion des feinpulvrigen Harzes mit zur Lösung des Harzes unzureichenden Mengen von Kalilauge geschehen. Diese Arbeitsweise wird aber dadurch erschwert, daß, infolge der leichten Autoxydation der alkalischen Lösung des Novolaks, die Vorbereitung und Bearbeitung der Lösungen unter Luftabschluß ausgeführt werden muß. Dabei erhielten wir die Fraktionen I b—IV b.

Die nach Rast bestimmten Mol.-Gew. der erhaltenen 9 Fraktionen sind in der Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1.

Eigenschaften der durch Fällen aus Alkohol (a) und Extrahieren mittels Alkali (b) erhaltenen Harzfraktionen.

Harz-Fraktion	Ib	Ia	IIa	IIb	Unfraktioniert	IIIa	IIIb	IVa	IVb	Va
%-Gehalt . . .	—	10.7	37.4	—	—	16.4	—	19.5	—	16.0
Mol.-Gew. . . .	203	210	414	468	642	648	763	870	980	1270
Polym.-Grad.	1.03	1.1	3.0	3.5	5.2	5.25	6.3	7.3	8.4	11.1
%OH . . . . .	—	—	16.6	—	16.05	—	—	—	—	16.15
Mittl. Schmp.	61°	64°	89°	95°	108°	111°	119°	125°	130°	134°
$\eta_{sp}$ (30%) in Alkohol.	2.15	2.57	5.12	5.64	6.7	6.83	7.9	8.88	9.8	12.5

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die Molekulargewichte der Komponenten des Novolaks mit  $M = 642$  von 200 bis 1300 variieren, wobei bemerkenswert erscheint, daß die Fraktion III a mit  $M = 648$  nicht den Hauptteil, sondern nur 16.4% der ganzen Masse ausmacht. Geht man aber von den %-Zahlen und Molekulargewichten der aus Alkohol erhaltenen Fraktionen I a—V a aus und berechnet das mittlere Molekulargewicht des Harzes nach der Formel

$$100 \cdot M = m_1 a_1 + m_2 b_2 \dots \dots \dots + m_b a_b,$$

so ergibt sich ein Wert von 655, der dem experimentell ermittelten (642) des Ausgangs-Harzes sehr naheliegt.

Die Tabelle zeigt weiter, daß die Fraktionen II a und V a mit dem Mol.-Gew. 414 und 1270 einen OH-Gehalt von 16.6 und 16.15 aufweisen, der mit dem nach der oben angeführten Formel aus dem Molekulargewicht berechneten (16.5 und 16.17) praktisch zusammenfällt. Deswegen kann man annehmen, daß nicht nur die niedermolekularen, sondern auch die höchstmolekularen Bestandteile des Harzes Polyphenole von der Formel III bzw. XI darstellen. Diese Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus  $n + 1$  Phenol-Resten und  $n$   $\text{CH}_2$ -Gruppen zusammengesetzt sind und den Sauerstoff ausschließlich in Form von OH-Gruppen enthalten. Deswegen könnte man sie als Mesomethylen-Polyphenole bezeichnen und als Glieder einer neuen polymerhomologen Reihe betrachten, deren Polymerisationsgrad  $n$  sich leicht aus der Formel  $M = 106 n + 94$  berechnen läßt.

Wie die Tabelle zeigt, variieren die auf diese Weise berechneten  $n$ -Werte der Komponente des Harzes zwischen 1 und 12, die Harz-Moleküle enthalten daher 2 bis 13 Benzolkerne. Da die  $n$ -Werte keine ganzen Zahlen sind, so müssen die erhaltenen Fraktionen Gemische von polymerhomologen Substanzen sein.

In der Tab. 1 sind auch die mittleren Schmelzpunkte der erhaltenen Fraktionen angeführt, die aus den Anfangs- und End-Schmelztemperaturen der Harze berechnet worden sind. Diese sind besser vergleichbar als die Anfangs- bzw. End-Schmelzpunkte, da die aus Alkohol gefällten Fraktionen ein etwa 1.5-mal breiteres Schmelz-Intervall als die durch Extraktion mit Alkali erhaltenen aufwiesen.

Die mittleren Schmelzpunkte der Fraktionen steigen mit dem Molekulargewicht ebenso regelmäßig, wie dieses in anderen polymerhomologen Reihen beobachtet worden ist.

Eine weitere Bestätigung der Zugehörigkeit der Harz-Komponenten zu einer polymerhomologen Reihe, und zwar zu der Reihe von Mesomethylen-Polyphenolen von der Formel  $\text{H}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2]_n \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , ergibt sich endlich aus der Betrachtung der Viscositäten der alkoholischen Lösungen der Harzfraktionen.

Nach Staudingers<sup>14)</sup> Untersuchungen an normalen Paraffinen ändert sich die spezif. Viscosität bei Faden-Molekülen proportional dem Molekulargewicht; sie kann nach der Formel  $\eta_{sp} = K_m \cdot c \cdot M$  berechnet werden, wo  $K_m$  eine Konstante bedeutet.

In anderen Fällen, z. B. bei den niedermolekularen Polystyrolen<sup>15)</sup>, beobachtet man ein Sinken der  $K_m$ -Werte, was nach Staudinger dadurch

<sup>14)</sup> B. 66, 373 [1933].

<sup>15)</sup> H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932.

zu erklären ist, daß die Endglieder der Moleküle die Länge der Ketten mehr als die mittleren Glieder beeinflussen. Benutzt man aber die Formel  $\eta_{sp}/c = a \cdot y + x$ , wo  $y$  und  $x$  die Viscosität der mittel- und endständigen Styrol-Gruppen und  $a$  den Polymerisationsgrad bedeuten, so ergibt sich für den Wert  $y$  eine bessere Konstanz.

Ferner zeigte Staudinger<sup>16)</sup>, daß die spezif. Viscosität der echten Lösungen mancher aliphatischer Verbindungen, z. B. von Kohlenwasserstoffen, Säureestern und Alkoholen, die bis 35 C-Atome in der Kette enthalten, bei 60° etwa 80–90% der bei 20° beobachteten beträgt. Dagegen zeigen die micellar gelösten Salze der Oleinsäure ein sehr starkes Abnehmen der  $\eta_{sp}$ -Werte mit der Erhöhung der Temperatur. Deswegen haben wir die spezif. Viscositäten der verdünnten alkoholischen Lösungen der Novolak-Fractionen eingehender untersucht<sup>17)</sup> und dabei die in der Tab. 2 angeführten Zahlen erhalten.

Tabelle 2.

Viscosität der 6-proz. äthylalkoholischen Lösungen der Novolak-Harze bei 25° und 50°.

Harz	Mol.-Gew.	n	Spezif. Viscosität bei		$\frac{\eta_{sp} 50^\circ}{\eta_{sp} 25^\circ}$	$\frac{\eta_{sp}/c^{18)}_{50^\circ}}{\eta_{sp}/c^{18)}_{25^\circ}}$	$K_m \times 10^{-4}$	$y = \frac{\eta_{sp}/c - 0.45}{n}$
			25°	50°				
Fraktion IIa....	414	3.0	0.314	0.249	0.793	0.554	13.4	$3.46 \times 10^{-2}$
Unfraktioniert ..	642	5.2	0.355	0.283	0.797	0.627	9.8	$3.40 \times 10^{-2}$
Fraktion IVa ...	870	7.3	0.406	0.330	0.813	0.716	8.2	$3.64 \times 10^{-2}$
Fraktion Va ....	1270	11.1	0.464	0.374	0.799	0.820	6.4	$3.30 \times 10^{-2}$

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die bei 50° ermittelten  $\eta_{sp}$ -Werte der Harze unabhängig vom Molekulargewicht etwa 80% der bei 25° bestimmten betragen, woraus folgt, daß molekulare und nicht micellare Lösungen vorliegen. Andererseits zeigt die Tab. 2, daß, während die  $\eta_{sp}$ -Werte der Harz-Lösungen mit wachsendem Molekulargewicht regelmäßig ansteigen, die  $K_m$ -Werte nicht konstant sind, sondern ziemlich stark abnehmen.

Die Abhängigkeit der  $\eta_{sp}$ -Werte vom Polymerisationsgrad ( $n$ ) läßt sich jedoch durch die Formel  $\eta_{sp}/c = ny + x$  bei  $x = 0.45$  und  $y = 0.038$  ausdrücken, denn die  $\eta_{sp}$ -Werte steigen mit  $n$  linear an.

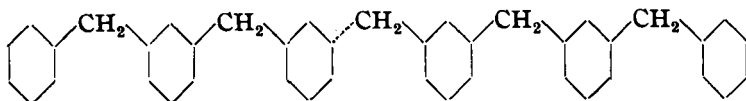
Dabei soll betont werden, daß trotz der Angaben von R. Houwink<sup>19)</sup> ein kleiner aber deutlicher Anstieg der  $\eta_{sp}$ -Werte mit wachsendem  $n$  auch an 1-proz. Lösungen beobachtet wird. Deswegen ist zu schließen, daß die gelösten Harz-Moleküle nicht knäuelartig gekrümmt sind, sondern Stabform besitzen, wobei die Länge der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad regelmäßig ansteigt. Unserer Meinung nach weisen diese Ergebnisse darauf hin, daß bei der Kondensation des Formaldehyds mit überschüssigem Phenol in saurer Lösung hauptsächlich unverzweigte Mesomethylen-polyphenole gebildet werden, deren Kohlenstoffgerüst vermutlich die folgende Form besitzt.

<sup>16)</sup> B. 66, 337 [1933].

<sup>17)</sup> Diese Versuche sind von Bogojawlensky ausgeführt worden.

<sup>18)</sup> 10.6-proz. Lösungen wurden als grundmolare betrachtet.

<sup>19)</sup> R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunst-Harzen, Leipzig 1934.



Dabei trägt jeder Kern eine OH-Gruppe in *o*- bzw. *p*-Stellung zu den CH<sub>2</sub>-Gruppen.

Was die spezif. Viscosität der konzentrierteren Lösungen anbetrifft, so steigt sie mit der Konzentration stark an, wobei die Differenz zwischen den  $\eta_{sp}$ -Werten der gleichkonzentrierten Lösungen verschiedener Fraktionen noch deutlicher hervortritt. So ändert sich die spezif. Viscosität der 30-proz. alkohol. Harz-Lösungen bei 25° mit dem Anstieg des Molekulargewichtes der Harze von 200 bis 1270, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, von 2.15 bis 12.5. Auch hier beobachtet man auffallenderweise eine lineare Abhängigkeit des  $\eta_{sp}$ -Wertes von dem Polymerisationsgrade der Harze, obgleich die Summe der nach Staudinger berechneten Wirkungsbereiche der Harzmoleküle im Falle der 30-proz. Lösungen anscheinend sogar größer als das Volumen der Lösung sein kann.

### Beschreibung der Versuche.

Das Phenol-Novolak wurde aus 500 g Phenol, 323 g 32-proz. Formalin in Gegenwart von 0.5 g rauchender Salzsäure durch 10-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt, wobei das Gemisch schon nach 6 Stdn. nur Spuren Aldehyd und 9.4% Phenol enthielt. Nach der Entfernung des freien Phenols durch Wasserdampf wurde das Harz auf dem Wasserbade und dann durch 100-stdg. Trocknen bei 20 mm und 90—150° entwässert. Das erhaltene Harz schmolz bei 90—125° und löste sich völlig in Alkohol, Aceton Pyridin und Äthylacetat, teilweise in Äther und Benzol.

Zur Analyse wurde ein Teil des Harzes bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Bestimmung des OH-Gehaltes geschah durch 2.5-stdg. Erwärmen der Einwaage mit 5 ccm eines Gemisches aus 3 Tln. Essigsäure-anhydrid und 22 Tln. trockenem Pyridin und Zurücktitrieren der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mittels  $n/4$ -Kalilauge. Nachstehend wird die der gebundenen Essigsäure äquivalente Menge  $n/4$ -Kalilauge angeführt.

0.2074, 0.2360 g Sbst.: 3.91, 4.46 ccm KOH (0.5-*n*). — 0.0148 g Sbst. in 0.108 g Campher:  $\Delta = 8.5^\circ$ ; 0.0134 g Sbst. in 0.1062 g Campher:  $\Delta = 7.9^\circ$  (nach Rast).

Ber. aus d. Mol.-Gew. OH 16.32. Gef. OH 16.03, 16.06, Mol.-Gew. 645, 639.

### Fraktionierte Fällung des Harzes aus alkoholischer Lösung.

Zu der Lösung von 20 g Novolak in einem Gemische von 130 ccm Äthylalkohol und 120 ccm Wasser wurden nacheinander 1) 10 ccm H<sub>2</sub>O + 0.5 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2) 10 ccm H<sub>2</sub>O + 0.5 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3) 20 ccm H<sub>2</sub>O + 0.5 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 4) 250 ccm H<sub>2</sub>O + 2 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugefügt, wobei die nach jeder Zugabe von Wasser und Säure ausgefällten Fraktionen von der Lösung durch Zentrifugieren getrennt und im Vakuum bei 90—100° getrocknet wurden; das Filtrat von der 4. Fraktion wurde mit Calciumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und bis zur Trockne eingedampft, wobei eine dunkelbraune Masse hinterblieb, die die wasserlösliche Fraktion des Harzes darstellte. Die Ausbeuten und die Schmelzpunkte der erhaltenen Fraktionen sowie die Ergebnisse der Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast sind in folgender Tabelle angeführt.

Tabelle 3.

Fraktion	Ausbeute g	Schmp. °	Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast			
			mg Sbst.	mg Campher	$\Delta$	Mol.-Gew.
Ia ...	2.06	50—75	11.8; 9.6	137.3; 131.2	16°, 14.3°	215, 205
IIa ...	7.13	71—106	20.4; 17.8	102.0; 108.2	19.2°, 16.0°	417, 411
IIIa ...	3.13	96—126	12.6; 6.8	76.0; 85.8	10.5°, 4.8°	632, 660
IVa ...	3.748	110—140	10.0; 10.2	89.0; 98.8	5.1°, 4.8°	881, 860
Va ...	3.04	119—150	8.0; 10.0	99.0; 100.2	2.5°, 3.2°	1293, 1248

## Hydroxyl-Bestimmung nach Verley.

Frakt. I ( $M = 1270$ ). 0.2864, 0.2522 g Sbst.: 5.45, 4.78 ccm NaOH (0.5-n.).

Frakt. IV ( $M = 414$ ). 0.2701, 0.3010 g Sbst.: 5.28, 5.87 ccm NaOH (0.5-n.).

Frakt. I. OH Ber. 16.17. Gef. 16.18, 16.11.

Frakt. IV. OH Ber. 16.50. Gef. 16.62, 16.58.

## Fraktionierte Extraktion des Harzes mit Natronlauge.

40 g Novolak wurden in 250 ccm *n*-Kalilauge gelöst und mit 0.1-*n*. Salzsäure ausgefällt. Der flockige Niederschlag wurde von der Lösung (I) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit 40 ccm *n*-Kalilauge in Stickstoff-Atmosphäre 10 Stdn. geschüttelt. Die nach dem Zentrifugieren erhaltene Lösung (II) wurde mit 0.1-*n*. Salzsäure angesäuert, wobei die Fraktion IIb ausfiel. Das ungelöste Harz wurde von neuem 10 Stdn. mit 40 ccm *n*-Kalilauge geschüttelt und die Lösung (III) vom Ungelösten durch Zentrifugieren getrennt. Die alkalische Lösung III ergab nach dem Ansäuern die Fraktion III b. Das nach 2 Extraktionen nicht gelöste Harz (Fraktion IV b) wurde mit schwacher Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die Fraktion I b wurde aus der Lösung I und aus den sauren Waschflüssigkeiten von den Fraktionen II—IV nach dem Einengen durch Extraktion mit Äther erhalten.

Tabelle 4.

## Schmelzpunkte und Molekulargewichte der Fraktionen.

Fraktion	Schmp. °	Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast			
		mg Sbst.	mg Campher	$\Delta$	Mol.-Gew.
I.....	50—70	16.0	102.2	30.8°	203
II.....	85—105	17.0; 10.8	100.0; 102.6	14.5°; 9.0°	469; 468
III.....	110—128	18.0; 8.5	103.6; 98.5	9.2°; 4.5°	755; 767
IV.....	120—139	9.4; 12.0	123.0; 107.0	3.1°; 4.6°	986; 975