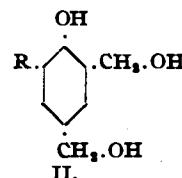
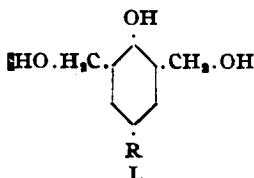


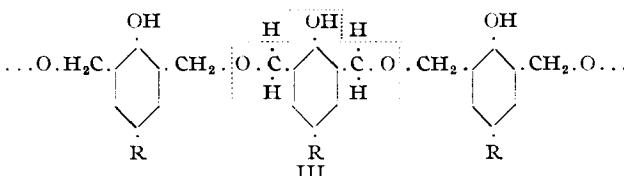
**28. Alois Zinke und Franz Hanus: Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, IV. Mitteilung.
(Mitbearbeitet von Heinz Preunschütz-Schützenau und Herbert Troger.)**

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 30. Dezember 1940.)

Die in den ersten drei Mitteilungen^{1) 2) 3)} beschriebenen Untersuchungen über den Verlauf der Härtung reiner *p*- und *o*-substituierter Phenoldialkohole (I und II) haben zum Ergebnis geführt, daß die Verharzung dieser Alkohole mit einer stufenweisen Abspaltung von Wasser und Formaldehyd verbunden ist. Besonders bei Phenoldialkoholen mit einem größeren Substituenten konnte der getrennte Ablauf der einzelnen Stufen scharf erfaßt werden. Die



erste, unter Abspaltung von Wasser verlaufende Reaktionsstufe führt zur Ausbildung von Ketten, die durch Äthersauerstoffatome verknüpft sind. Daß diese Auffassung tatsächlich zutrifft, wurde bewiesen durch die Verseifung mit Bromwasserstoff, die zu Bromiden führte, die den Ausgangsstoffen entsprachen. Bei der Härtung treten in fast allen untersuchten Fällen geringe Mengen krystallisierter Sublimate auf, die sich als die den Phenoldialkoholen entsprechenden Dialdehyde erwiesen haben. Durch spektroskopische Untersuchungen konnten E. Mayer-Pitsch und H. Troger⁴⁾ feststellen, daß das aus dem *p*-Cyclohexylphenol-dialkohol dargestellte Härtungsprodukt höchstens 4.6% *p*-Cyclohexylphenol-dialdehyd enthält. Die Entstehung dieser Dialdehyde ist durch Krackung der gebildeten ätherartig verknüpften Ketten unter Disproportionierung zu erklären (III). Die Spaltung einfach gebauter Äther im Sinne dieses Schemas ist schon früher in der Literatur beschrieben worden. So findet sich in der älteren Literatur⁵⁾ die Angabe, daß der Dibenzyläther beim Erhitzen über den Siedepunkt in Toluol und Benzaldehyd zerfällt. Eine Nachprüfung, die wir mit N. Stöcklinger ausführten, ergab die Richtigkeit dieser Angabe. Der Dibenzyläther wird, wenn man ihn in Dampfform durch ein über seinen Siedepunkt erhitztes Rohr leitet, z. Tl. in Toluol und Benzaldehyd gespalten. Diese beiden Reaktionsprodukte konnten im Kondensat einwandfrei nachgewiesen werden (Toluol als Dinitrotoluol, Benzal-



¹⁾ A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 126 [1939].

²⁾ F. Hanus u. E. Fuchs, Journ. prakt. Chem. [2] **153**, 327 [1939].

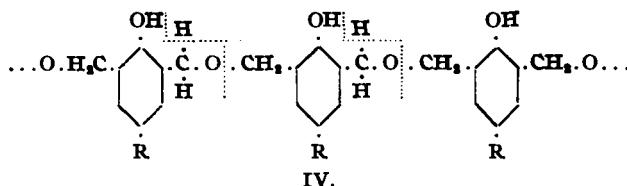
³⁾ F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] **157**, im Druck [1941].

⁴⁾ Ztschr. Elektrochem. **47**, 60 [1941].

⁵⁾ S. Cannizzaro, A. **92**, 116 [1854].

dehyd als Oxim). Auch der Dicuminaläther⁶⁾ zerfällt in gleicher Art in Cymol und Cuminaldehyd.

Die Bildung der Dialdehyde durch Krackung schon gebildeter Ketten könnte zur Ausbildung von Bruchstücken führen, die an einem Ende durch eine Methylgruppe abgeschlossen sind (III). Damit sind aber die Möglichkeiten noch nicht erschöpft, denn eine neuerliche Verätherung zweier solcher Ketten würde die Ausbildung eines Moleküls zur Folge haben, bei dem nun beide Enden durch Methylgruppen gebildet werden. Aber auch die Krackung kann in einem anderen Sinne verlaufen und zur Abspaltung von einkernigen Molekülen führen, die an Stelle einer oder beider Aldehydgruppen Methylgruppen tragen (IV). Damit steht vielleicht im Zusammenhang, daß die Sublimate sehr häufig verunreinigt erhalten werden und schwer zu reinigen sind, worauf der eine von uns³⁾ schon hingewiesen hat. Verläuft die Krackung in diesem Sinne, dann müssen die sich bildenden Restketten Aldehydgruppen als Abschluß haben. Auf diese Möglichkeit haben auch E. Mayer-Pitsch und H. Troger⁴⁾ auf Grund ihrer spektroskopischen Untersuchungen hingewiesen. Erfolgen die erörterten Reaktionen bei der Härtung tatsächlich nebeneinander, so müßte ein Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte entstehen, was vielleicht die Ausbildung des Zustandes „Harz“ mitbedingt.



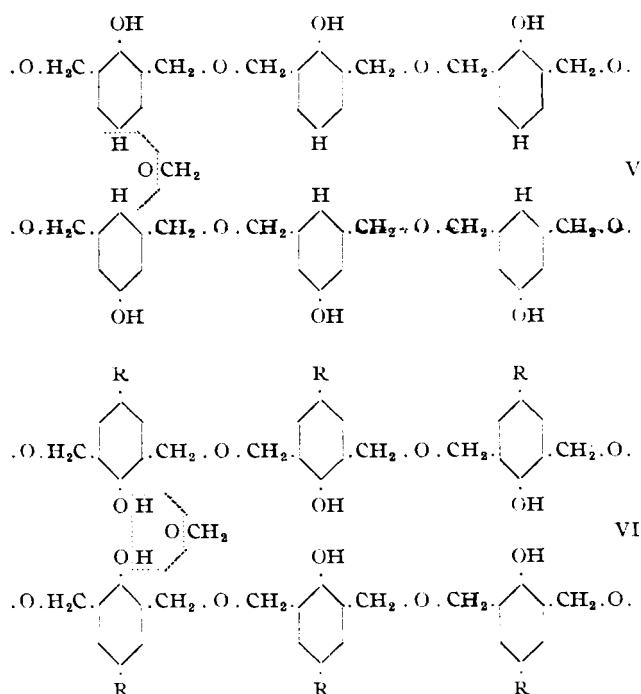
Weniger durchsichtig als die Reaktionen, die sich auf Grund der Wasserabspaltung abspielen, sind die mit der Abspaltung des Formaldehyds einsetzenden Vorgänge. Wenn die früher häufig gemachten Annahmen zutreffen würden, daß sich durch die Abspaltung des Formaldehyds Makromoleküle mit Methylenbrücken ausbilden, müßte pro Mol. Dialkohol fast ein Mol. Formaldehyd abgespalten werden. Die Mengen des abgespaltenen Formaldehyds sind wesentlich abhängig von der Art des Erhitzen. Wir konnten aber bei keinem Versuch mehr als höchstens etwa 0.6 Mol. Formaldehyd erfassen, wobei das von uns geübte Bestimmungsverfahren¹⁾ eher zu hohe Werte gibt.

Unsere Versuche lassen auch einen Zusammenhang zwischen der phenolischen Hydroxylgruppe und der Formaldehydabspaltung erkennen, denn *p*-Toluolsulfonsäureester von Phenoldialkoholen mit veresterter phenolischer Hydroxylgruppe spalten wohl ein Mol. Wasser, aber praktisch keinen Formaldehyd ab^{1) 2)}. Das Endprodukt scheint hier in überwiegendem Maße aus ätherartig verknüpften Kernen zu bestehen, denn die Spaltung mit Bromwasserstoff ergibt hier in vorzüglicher Ausbeute die Bromide der veresterten Phenoldialkohole²⁾.

Daß besonders beim langsamen Erhitzen nur geringe Mengen an abgespaltenem Formaldehyd gefunden werden, findet z. Tl. eine Erklärung durch die Entstehung der Phenoldialdehyde. Da sich aber nur unbedeutende

⁶⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. VI [1923], S. 544.

Mengen Dialdehyde bilden (nach spektroskopischen Untersuchungen beim *p*-Cyclohexylphenoldialkohol höchstens 4.6%⁴⁾), kann ihre Entstehung nicht die alleinige Ursache für die geringen Mengen an freiwerdendem Formaldehyd sein. Offenbar sind noch andere Reaktionen für diese Erscheinung maßgebend, oder die Verharzung bleibt bei der Bildung der ätherartig verknüpften Ketten zum größten Teil stehen. Treten weitere Reaktionen ein, wäre vor allem daran zu denken, daß der sich beim Härtungsprozeß bildende Formaldehyd neuerlich in Reaktion tritt. Hierbei könnten sich sowohl Methylenbrücken, die C-Atome zweier Kerne verknüpfen, bilden (V) — diese Möglichkeit besteht besonders bei Phenolalkoholen, die noch eine reaktionsfähige Stelle frei haben — der Formaldehyd könnte aber auch zur Bildung von Methylenäthern, vor allem unter Beteiligung der phenolischen Hydroxylgruppe, führen (VI)⁷⁾. Diese beiden Reaktionen würden eine Vernetzung der Ketten-

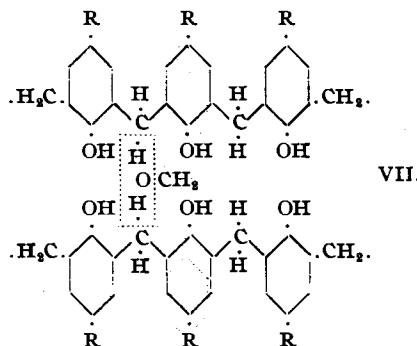


moleküle bedingen. Es könnten aber auch unter Mitwirkung von Reduktionsvorgängen besonders freie phenolische Hydroxylgruppen methyliert werden. Derartige Reaktionen müßten sich durch eine erhöhte Wasserabspaltung bemerkbar machen. Tatsächlich findet man auch die Wasserwerte fast immer

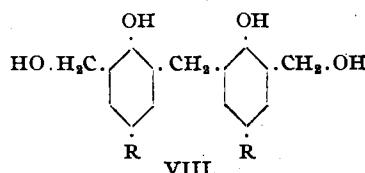
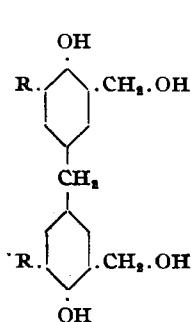
⁷⁾ Für die Möglichkeit der Bildung von Methylenäthern spricht auch das Ergebnis von Versuchen, die der eine von uns (A. Z.) mit E. Ziegler ausführte und über deren Ergebnis in einer besonderen Mitteilung berichtet werden wird. Beim Studium des Verhaltens von Polyalkoholen der Cyclohexanreihe zeigte sich, daß 2,2,6,6-Tetramethylolcyclohexanon (C. Mannich u. W. Brose, B. **56**, 833 [1923]) beim Erhitzen auf etwa 200° Formaldehyd abspaltet und neben einem Harz ein krystallisiertes Sublimat liefert, das aus dem Dimethylenäther (C. Mannich u. W. Brose, I. c.) des Ausgangsalkohols besteht.

etwas höher, als einem Mol. entspricht. Methoxylbestimmungen an Harzen, die wir durch Härtung von *p*-Kresoldialkohol und *p*-Chlorphenoldialkohol darstellten, ergaben einen geringen Methoxylgehalt (0.5 bzw. 1.6%). Da zur Begründung dieser Auffassung die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Bestimmungen uns zu wenig beweiskräftig erscheinen, haben wir neue Versuche mit Alkoholen von Mehrkernphenolen vom Typus des Diphenolmethans ausgeführt.

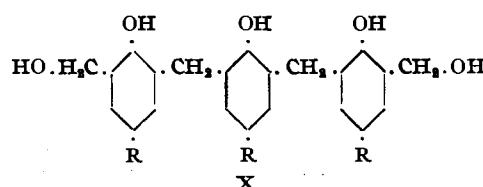
Den schon erwähnten Auffassungen anderer Forscher⁸⁾ nach sollen ja beim Härtungsvorgang von Phenolalkoholen sich Ketten bilden, deren aromatische Komplexe durch Methylengruppen verknüpft sind. Da beim Härtungsprozeß aber die Menge des abgespaltenen Formaldehyds weit unter einem Mol. bleibt, was mit der Annahme der Bildung von Makromolekülen dieser Art nicht vereinbar ist, sehen wir darin eine Widerlegung dieser Auffassung vom Bauprinzip der Endprodukte. Wenn sich solche Verbindungen aber als Zwischenprodukte bilden, besteht die Möglichkeit, daß der abgespaltene Formaldehyd sich mit den Methylengruppen u. U. unter Vernetzung wieder kondensiert (VII). Auch diese Reaktion müßte eine vermehrte Wasserabspaltung geben. Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben



wir Alkohole von Mehrkernphenolen vom Typus des Diphenolmethans, bei denen also die Methylenbrücken schon vorgebildet waren, auf ihr Verhalten bei der Härtung untersucht und hierbei folgende Alkohole verwendet: Di-



$R = \text{CH}_3$
 $R = \text{Cl}$



⁸⁾ Siehe z. B. R. Houwink, Physik. Eigenschaften von Natur- und Kunsthärenzen, Leipzig 1934, S. 8, 118.

p-kresolmethan-dialkohol (VIII, R=CH₃), Di-*p*-chlorphenolmethan-dialkohol (VIII, R=Cl), Di-*o*-kresolmethan-dialkohol (IX, R=CH₃), Di-*o*-chlorphenolmethan-dialkohol (IX, R=Cl), Dialkohol des *p*-Kresol-trikörpers (X, R=CH₃) und Dialkohol des *p*-Chlorphenol-trikörpers (X, R=Cl).

Die Abspaltungsversuche ergaben tatsächlich, daß die genannten Alkohole bei gleicher Anzahl von Methyolgruppen pro Mol. geringe Mengen Formaldehyd, aber weit mehr Wasser abspalten als die Einkernalkohole. Dieser Befund scheint demnach dafür zu sprechen, daß der abgespaltene Formaldehyd bei diesen Ausgangsstoffen z. Tl. wieder in Kondensation tritt. Nun besteht aber auch die Möglichkeit, daß durch unsere Art der Bestimmung (Erhitzen der Substanzen im Luftstrom in der Mikroanalysenapparatur¹⁾) Oxydationsprozesse als Nebenreaktionen auftreten. Besonders für Alkohole der *p,p'*-Dioxydiphenylmethanreihe, die durch Oxydation leicht Abkömmlinge von Chinonmethiden⁹⁾¹⁰⁾ geben könnten, ist diese Annahme naheliegend. Die genannten Alkohole werden auch in alkalischer Lösung schon durch Luftsauerstoff in intensiv rote Oxydationsprodukte verwandelt. Wir prüften deshalb, ob ein Grundkörper dieser Reihe, das Di-*o*-kresolmethan, unter den Bedingungen unserer Bestimmungsmethode eine Veränderung erleidet. Der Versuch ergab, daß tatsächlich bei einer Versuchstemperatur von 200° eine geringe Menge Wasser auftritt, was auf eine oxydative Veränderung schließen läßt. Demnach könnte der höhere Wasserwert bei Alkoholen der Diphenylmethanreihe wohl zu einem geringen Teil durch Oxydationsreaktionen bedingt sein. Die erheblich größeren Mengen an Wasser, die aber bei diesen Alkoholen gefunden werden, können doch nur mit den oben erörterten Kondensationsreaktionen von Methylengruppen mit abgespaltenem Formaldehyd erklärt werden.

Ein Alkohol der Diphenylmethanreihe, bei dem die Wasserstoffatome der Methylenbrücke z. B. durch Methylreste ersetzt sind, dürfte dieses Verhalten nicht zeigen. Leider konnten wir bis jetzt diese Annahme experimentell nicht prüfen, da uns die Darstellung einer entsprechenden krystallisierten Verbindung (wir versuchten Alkohole aus β,β -Di-*o*-kresol-propan und aus Di-*o*-kresol-cyclohexan zu gewinnen) nicht gelang.

Zusammenfassend können demnach über die Reaktionsvorgänge beim Härtungsprozeß von Phenoplasten und über den vermutlichen Bau der Harze auf Grund der bisherigen Ergebnisse unserer Versuche folgende Aussagen gemacht werden: Bei der Härtung von Phenoldialkoholen (I und II) wird zunächst etwa ein Mol. Wasser und in zweiter Stufe eine geringe Menge Formaldehyd abgespalten. Diese Reaktionen können sich überlagern; die Wasserabspaltung führt zur Ausbildung von Ketten (III), in denen die aromatischen Komplexe ätherartig verknüpft sind. Diese Ketten zerfallen z. Tl. durch Krackung (unter Bildung von Dialdehyden usw.: III und IV), z. Tl. werden sie durch nachträgliche Kondensation mit abgespaltenem Formaldehyd vernetzt (im Sinne von V, VI und VII), was angezeigt wird durch die Menge des abgespaltenen Wassers, die meist ein Mol. übersteigt. Eine geringe Menge Formaldehyd wird frei. Die Abspaltung des Formaldehyds erfolgt durch Zerfall der Ätherbrücken unter Ausbildung von Methylengruppen.

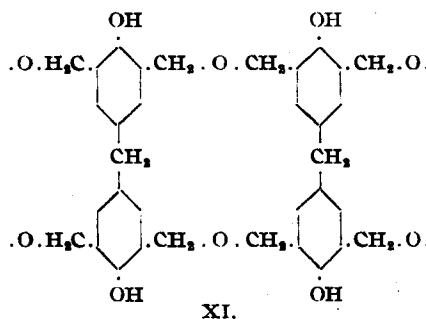
⁹⁾ F. Hanus, Journ. prakt. Chem. [2] **155**, 317 [1940].

¹⁰⁾ Th. Zincke u. Mitarbb., A. **330**, 62 u. 71 [1904]; A. **362**, 234 u. 239 [1908]; K. Fries u. E. Brandes, A. **542**, 48 [1939].

Bei Mehrkernalkoholen (VIII, IX und X) werden wesentlich größere Mengen Wasser abgespalten (1.5—1.9 Mol). Dies mag z. Tl. durch Oxydationsprozesse verursacht sein, zum anderen Teil ist der höhere Wasserwert aber wohl bedingt durch Kondensationsreaktionen zwischen abgespaltenem Formaldehyd und den bei diesen Verbindungen schon vorhandenen Methylengruppen.

Aus den bei unseren Versuchen erhaltenen Werten könnte man unter gewissen Voraussetzungen rechnerisch die Menge des zur Vernetzung führenden Formaldehyds und damit die Häufigkeit der Vernetzungsstellen ermitteln. Wir wollen eine derartige Auswertung der Ergebnisse, die, wie ähnliche, im einschlägigen Schrifttum enthaltene Berechnungen, doch nur zu Scheinwerten führen, unterlassen, bis wir durch Studium der Endprodukte die Grundlagen hierzu erweitert haben.

Die besprochenen Mehrkernverbindungen sind Dialkohole. Es schien nun von Interesse, auch einen Tetraalkohol eines Diphenolmethans auf sein Verhalten bei der Härtung zu prüfen. F. Seebach¹¹⁾ beschrieb vor einiger Zeit ein Kondensationsprodukt des Phenols mit Formaldehyd, dem er zunächst die Struktur eines Phenol-2,6-dialkohols zuschrieb. Ein nach Seebach gewonnenes Produkt zeigte die von uns schon beschriebene, charakteristische Rotfärbung⁹⁾ mit Chlorkalk, die nach unserer Erfahrung nur von *p,p'*-Dioxydiphenylmethan-Derivaten gegeben wird. Auch stimmten unsere Analysen gut auf die Formel eines Diphenolmethan-tetraalkoholes, weshalb wir das Vorliegen dieser Verbindung annahmen. Inzwischen hat F. Seebach¹²⁾ in einer neuerlichen Arbeit seine frühere Auffassung korrigiert und den Nachweis erbracht, daß die von ihm gewonnene Verbindung das 4,4'-Dioxy-3,3',5,5'-tetramethylol-diphenylmethan ist. Dieser Tetraalkohol verhält sich nun beim Verharzen den Einkernalkoholen vollkommen analog. Er spaltet 2 Mol. Wasser und eine sehr geringe Menge Formaldehyd ab, verhält sich demnach wie zwei Moleküle eines *p*-subst. Phenoldialkohols. Das gebildete Harz lässt sich durch Bromwasserstoff in ein krystallisierbares Bromid spalten, das allerdings nicht so rein erhalten werden konnte, wie das direkt aus dem Tetraalkohol dargestellte Tetrabromid. Es scheint demnach, daß das Harz vorwiegend aus verätherten Bausteinen aufgebaut ist und möglicherweise Ringe mit großer Gliederzahl enthält (XI). Vielleicht tritt in diesem Falle eine weitere, unter Formaldehydabspaltung verlaufende Reaktion infolge sterischer Hinderung oder zu großer Stabilität der Ringe nicht ein.



Der von uns im Rahmen dieser Arbeit untersuchte *m*-Kresoldialkohol, den wir nach F. Seebach¹¹⁾ dargestellt haben, ist deshalb von besonderem

¹¹⁾ B. 72, 1635 [1939].

¹²⁾ B. 73, 1338 [1940].

Interesse, weil er zum Unterschied von den bisher untersuchten *o*- und *p*-subst. Phenoldialkoholen und den Mehrkernalkoholen noch eine reaktionsfähige Stelle im Kern unbesetzt hat. Die Stellung der Methyolgruppen ist allerdings nicht sicher gestellt, ein Diphenylmethanderivat mit zu den phenoischen Hydroxylgruppen *p*-ständiger Methylenbrücke dürfte aber nicht vorliegen, da die Verbindung mit Chlorkalk keine Farbreaktion gibt. Auch die Analysenwerte stimmen besser auf die Formel eines *m*-Kresoldialkohols. Bei der Härtung verhält sich diese Verbindung wie ein *p*-subst. Phenoldialkohol, sie spaltet fast ein Mol. Wasser und ungefähr 0.15 Mol. Formaldehyd ab. Das Vorhandensein einer freien, reaktionsfähigen Stelle scheint demnach ohne wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Härtung zu sein.

Für die Unterstützung der Arbeit sagen wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft besten Dank.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Rolf Möldner und Karl Lercher.)

Di-*p*-kresolmethan-dialkohol (VIII, R=CH₃).

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von M. Köbner¹³⁾. Zu einer Lösung von 1.7 g Di-*p*-kresolmethan in 1.8 g Methanol fügt man bei Zimmertemperatur 3.7 ccm 25-proz. Natronlauge und 7.4 ccm 30-proz. Formaldehydlösung hinzu. Nach mehrtagigem Stehenlassen saugt man das krystallisiert abgeschiedene Natriumsalz ab, wäscht mit Wasser und Alkohol und verreibt das Salz mit der zur Neutralisation nötigen Menge 10-proz. Essigsäure. Das weiße Rohprodukt wird zur Reinigung aus Butanol und Toluol umkrystallisiert oder durch Umfällen aus Butanol mit Petroläther gereinigt. Die gereinigte Substanz schmilzt bei raschem Erhitzen bei 144° (Köbner: 148.5°).

3.241 mg Sbst.: 8.40 mg CO₂, 2.08 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₄. Ber. C 70.80, H 6.99. Gef. C 70.69, H 7.18.

Dialkohol des *p*-Kresol-trikörpers¹³⁾ (X, R=CH₃).

Reaktionsansatz: 3.5 g Trikörper, 7 ccm Methanol, 4 ccm 48-proz. Natronlauge und 20 ccm 40-proz. Formaldehydlösung. Nach 24-stdg. Stehenlassen wird das krystallisierte Natriumsalz abgesaugt und die Aufarbeitung wie oben beschrieben vorgenommen. Zur Reinigung krystallisiert man aus Chloroform um. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, die Substanz verharzte bei etwa 194°.

4.210 mg Sbst.: 11.31 mg CO₂, 2.74 mg H₂O.

C₂₅H₂₈O₆. Ber. C 73.49, H 6.91. Gef. C 73.27, H 7.28.

Di-*p*-chlorphenolmethan-dialkohol (VIII, R=Cl).

Das Di-*p*-chlorphenolmethan wurde nach Patentangaben¹⁴⁾ am zweckmäßigsten aus äquimolekularen Mengen von *p*-Chlorphenol und Formaldehyd mit wenigen Tropfen Säure als Kondensationsmittel gewonnen.

Reaktionsansatz: 1.6 g Di-*p*-chlorphenolmethan, 1.6 ccm Methanol, 3.3 ccm 40-proz. Natronlauge und 6 ccm 39-proz. Formaldehydlösung. Man läßt einige Tage bei 30—40°, dann weiter bei Zimmertemperatur stehen, bis die Abscheidung des Natriumsalzes, die man durch Auflösen eines Körnchens Natriumhydroxyd fördern kann, beendet ist. Aufarbeitung wie früher durch Zersetzen mit 5-proz. Essigsäure. Das weiße Rohprodukt läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren, jedoch findet hierbei geringe Ver-

¹³⁾ Angew. Chem. 46, 252 [1933].

¹⁴⁾ I.G. Farbenindustrie A.-G., C. 1930 II, 1453; 1931 I, 2223; II, 795; 1932 I, 3013, 3014.

harzung statt. Aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert die Verbindung in feinen, seidigen Nadeln. Im Schmelzpunkttröhrchen schmilzt die Substanz bei 147—148° unter Aufschäumen. In Benzol, Äthylalkohol und Aceton leicht löslich, wenig löslich in Ligroin und Chloroform.

3.288 mg Sbst.: 6.60 mg CO₂, 1.27 mg H₂O. — 5.697 mg Sbst.: 4.96 mg AgCl.
 $C_{15}H_{14}O_4Cl_2$. Ber. C 54.69, H 4.27, Cl 21.55. Gef. C 54.74, H 4.32, Cl 21.54.

Dialkohol des *p*-Chlorphenol-trikörpers (X, R=Cl).

Den *p*-Chlorphenol-trikörper¹⁴⁾ gewinnt man am besten durch saure Kondensation des *p*-Chlorphenol-dialkohols mit *p*-Chlorphenol.

Zur Darstellung des Dialkohols dieses Dreikernphenols versetzt man eine Lösung von 1.8 g Trikörper in 3.3 ccm Methanol mit 2 ccm 48-proz. Natronlauge und 9 ccm 39-proz. Formaldehydlösung. Nach etwa 2—3 Tagen scheidet sich das Natriumsalz aus der nun rotbraunen Lösung in derben Krystallen ab. Man wäscht das Salz zunächst mit 10-proz. Natronlauge, dann mit Wasser und verd. Ammoniak und zerlegt es durch Verreiben mit 5-proz. Essigsäure. Der Dialkohol ist in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Essigester schon in der Kälte löslich, in Toluol und Chloroform in der Siedehitze, in Petroläther und Ligroin ist er kaum löslich. Aus Chloroform, Toluol und mit Wasser versetzten Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol krystallisiert er in farblosen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 170° (Aufschäumen), die krystallisierten Produkte zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern verfärben sich und verharzen allmählich. Es scheint beim Umkrystallisieren eine Veränderung einzutreten, weshalb wir für unsere Abspaltungsversuche das Rohprodukt verwendeten, das, wie die Analyse zeigt, die richtige Zusammensetzung aufwies.

4.694 mg Sbst.: 9.62 mg CO₂, 1.83 mg H₂O. — 6.389 mg Sbst.: 5.68 mg AgCl.
 $C_{22}H_{19}O_5Cl_3$. Ber. C 56.23, H 4.08, Cl 22.65. Gef. C 55.90, H 4.37, Cl 21.99.

Zur Charakterisierung des Dialkohols stellten wir seine Pentaacetylverbindung durch kurzes Aufkochen des Trikörper-dialkohols mit einer zur Lösung gerade ausreichenden Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwäss. Natriumacetat dar. Nach dem Schütteln mit Natriumcarbonatlösung krystallisierte das Acetyldeprat aus. Es ist in Eisessig, Äthylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, schwer löslich in Ligroin und Petroläther. Zur Reinigung krystallisierten wir aus Ligroin um und erhielten die Verbindung in farblosen Krystallen, die bei 142° schmolzen.

4.181 mg Sbst.: 8.68 mg CO₂, 1.64 mg H₂O.
 $C_{32}H_{28}O_{10}Cl_3$. Ber. C 56.50, H 4.30. Gef. C 56.62, H 4.38.

Tetraalkohol des Diphenolmethans.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von F. Seebach¹¹⁾ gewonnen. Das Umkrystallisieren aus Wasser muß sehr vorsichtig ausgeführt werden, da leicht teilweise Verharzung eintritt. Wir reinigten die Verbindung durch Auflösen in der 20-fachen Menge von 80° warmem Wasser. Die reine Verbindung schäumt beim Erhitzen im Schmelzpunkttröhrchen bei 145° auf und verharzt. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Chlorkalk rot.

4.075 mg Sbst.: 9.50 mg CO₂, 2.24 mg H₂O.
 $C_{17}H_{20}O_6$. Ber. C 63.72, H 6.15. Gef. C 63.58, H 6.15.

Der von Seebach¹²⁾ für den Wasserstoff berechnete Wert (6.75) ist zu hoch. Der der Formel entsprechende Wert ist der oben angegebene.

Tetrabromid des Diphenolmethan-tetraalkohols.

In eine Suspension des Tetraalkohols in Eisessig leitet man unter Kühlung Bromwasserstoff ein. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich das Tetrabromid in weißen Nadeln aus. Man filtriert, wäscht mit Eisessig und Wasser und trocknet im Vakuum. Das Bromid ist in Aceton, Chloroform und Essigester schon in der Kälte leicht löslich, wenig löslich in Eisessig, in der Hitze löslich in Benzol und Methylenechlorid. Da es leicht zersetzt ist, verzichteten wir auf die weitere Reinigung. Das Rohprodukt schmilzt bei 169°.

5.866 mg Sbst.: 7.61 mg AgBr.

$C_{17}H_{16}O_2Br_4$. Ber. Br 55.91. Gef. Br 55.20.

Die Verbindung wird auch bei analoger Behandlung eines durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen des Tetraalkohols auf 145—150° erhaltenen Harzes mit Bromwasserstoff gebildet. Auch hier krystallisiert das Bromid bei der Reaktion aus, ist aber durch harzige Produkte verunreinigt, von denen es schwer zu trennen ist. Das durch Herauslösen mit Chloroform und Eindunsten der Lösung erhaltene Rohprodukt schmilzt bei 160°, der Mischschmelzpunkt mit der oben beschriebenen Verbindung liegt bei 160—161°.

Abspaltungsversuche.

Die in den Tafeln wiedergegebenen Abspaltungsergebnisse wurden mit Hilfe der in der ersten Mitteilung¹⁾ beschriebenen mikroanalytischen Bestimmungsmethode gewonnen. Bei jeder Stufe wurde bis zur angegebenen Temperatur rasch hinauf geheizt und diese dann $\frac{1}{2}$ Stde. konstant gehalten.

Dialkohol des *p*-Kresol-dikörpers (VIII, R = CH₃).

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
24.980 mg	150°	0.41	1.75	0.11	1.01
	170°	0.51	0.86	0.13	0.42
	190°	0.56	0.77	0.15	0.35
	Summe	1.48	3.38	0.39	1.78

Dialkohol des Di-*p*-chlorphenolmethans (VIII, R = Cl).

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
22.021 mg	145°	0.14	1.25	0.048	0.990
	170°	0.17	0.51	0.058	0.365
	195°	0.31	0.49	0.105	0.302
	Summe	0.62	2.25	0.211	1.657

Dialkohol des Di-*o*-kresolmethans (IX, R = CH₃)^{15) 1)}.

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
24.418 mg	160°	0.14	1.45	0.038	0.913
	180°	0.23	0.57	0.061	0.312
	200°	0.29	0.53	0.078	0.269
	Summe	0.66	2.55	0.177	1.495

¹⁵⁾ F. S. Graeger, Ind. engin. Chem. **24**, 444 [1932] (C. 1932 II, 130).

Dialkohol des Di-*o*-chlorphenolmethans (IX, R = Cl).

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
28.439 mg	150°	0.69	1.44	0.181	0.745
	175°	0.12	0.62	0.032	0.367
	200°	0.12	0.83	0.032	0.502
	Summe	0.93	2.89	0.245	1.614

Dialkohol des *p*-Kresol-trikörpers (X, R = CH₃).

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
25.534 mg	200°	0.05	1.29	0.02	1.12
	220°	0.02	0.16	0.01	0.13
	240°	0.24	0.53	0.09	0.38
	Summe	0.31	1.98	0.12	1.63

Dialkohol des *p*-Chlorphenol-trikörpers (X, R = Cl).

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
50.450 mg	200°	0.84	4.03	0.178	1.906

Tetraalkohol des Diphenolmethans.

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
25.937 mg	130°	0.12	0.69	0.034	0.439
	145°	0.22	2.15	0.062	1.412
	160°	0.19	0.45	0.053	0.256
	Summe	0.53	3.29	0.149	2.107

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
24.817 mg	145°	0.22	2.40	0.065	1.66
	165°	0.14	0.45	0.041	0.28
	185°	0.28	0.31	0.082	0.14
	Summe	0.64	3.16	0.188	2.08

Dialkohol des *m*-Kresols¹⁶⁾.

Einw.	Temp.	mg CO ₂	mg H ₂ O	Mol. CH ₂ O	Mol. H ₂ O
23.480 mg	125°	0.25	1.43	0.041	0.528
	145°	0.27	0.74	0.044	0.250
	165°	0.39	0.48	0.064	0.127
	Summe	0.91	2.65	0.149	0.905

¹⁶⁾ Wir gewannen diesen Dialkohol nach F. Seebach¹¹⁾.

Analyse (Seebach gibt keine Analyse an):

4.039 mg Sbst.: 9.59 mg CO₂, 2.61 mg H₂O.C₉H₁₂O₃. Ber. C 64.25, H 7.19. Gef. C 64.76, H 7.23.