

15 cm Höhe filtriert und mit 1 l Benzol-Petroläther 1:1 nachgewaschen. Die oberen 8—10 cm zeigen eine ganz schwache gelbliche Färbung, der untere Teil der Säule bleibt farblos. Schwach gelb gefärbte Produkte gehen ins Filtrat. Man eluiert am besten mit Äther-Alkohol 1:1 für sich getrennt die folgenden Schichten:

1) Die obersten 0.5 cm: Sie enthalten nur geringe unreine Teile des Allophanates, das aus Methanol umgelöst bei etwa 140—145° schmilzt.

2) Die nächsten 8—10 cm, soweit sie die schwach gelbliche Färbung zeigen, können zusammen eluiert werden. Sie enthalten die Hauptmenge des Iso- α -tokopheryl-allophanates, das nach der ersten Umkristallisation aus Methanol zwischen 160° und 170° schmilzt. Ausb. 1.5—1.8 g.

3) Die tiefer liegenden Schichten der Säule enthalten zusammen nur noch wenig über 100 mg an tiefer schmelzenden Allophanaten neben geringen Mengen eines methanol-unlöslichen Öles.

Die in der 2. Zone festgehaltenen Stoffe sind leicht zu reinigen durch Umkristallisation aus Methanol und Aceton. In Aceton ist das Allophanat reichlich löslich und scheidet sich in der Kälte in fein krystalliner Form ähnlich dem α -Tokopheryl-allophanat ab. In Methanol ist das Iso- α -tokopheryl-allophanat bei Zimmertemperatur sehr schwer löslich; es scheidet sich in weniger reinem Zustande in Form von kugeligen Gebilden mit krystalliner Struktur aus, in reinem Zustand bildet es gut ausgebildete einzelne Nadeln vom Schmp. 176°.

4.625 mg Sbst.: 12.195 mg CO₂, 4.290 mg H₂O. — 3.001 mg Sbst.: 0.141 ccm N (26°, 746 mm).

C₃₁H₅₂O₄N₂. Ber. C 72.03, H 10.15, N 5.42. Gef. C 71.91, H 10.38, N 5.26.

U.V.-Absorption: Max. 280 m μ , ε 1740. Min. 250 m μ , ε 200.

115. Kurt Hultzsch: Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze, II. Mitteil.*): Chinonmethide als Zwischenprodukte bei der Phenolharz-Härtung.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.]

(Eingegangen am 10. April 1941.)

Zur Untersuchung der Vorgänge, die zur Verharzung von Phenolalkoholen führen, eignen sich, wie in der I. Mitteil.*⁾ ausgeführt wurde, besonders die Dialkylphenol-monoalkohole (I). Durch die Isolierung und Konstitutionsermittlung von krystallinen und nicht-krystallisierten Körpern, die bei der stufenweise vorgenommenen Erhitzung dieser Phenolalkohole gebildet werden, lässt sich ein Einblick in die Reaktionen gewinnen, welche sicherlich auch der Härtung technischer Resole, also der Resitbildung, zugrunde liegen.

Wie auch von anderer Seite¹⁾ inzwischen festgestellt und bewiesen wurde, besteht die erste Stufe der Härtung in einer Wasserabspaltung zwischen zwei Methyolgruppen unter Bildung von Dioxydibenzyläthern (II). Aus Phenol-

*⁾ I. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 158, 275 [1941].

¹⁾ A. Zinke u. E. Ziegler, B. 74, 541 [1941]; daselbst frühere Literatur.

alkoholen, die sowohl in *o*- als auch in *p*-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe substituiert sind, lassen sich diese Äther durch Erhitzen auf 130—170° in guter Ausbeute darstellen. Steigert man die Temperatur noch höher, über 180°, so treten eine Reihe von interessanten Umwandlungen auf, die einerseits zu destillierbaren und krystallisierbaren Körpern und andererseits zu nicht mehr destillierbaren, tief dunkelbraunen Harzen führen.

Rein äußerlich läßt sich beim Erhitzen der Phenolalkohole oder der daraus hergestellten Dioxydibenzyläther über 180° beobachten, daß die zunächst gelbliche Schmelze ziemlich schnell dunkelbraun wird und daß Abspaltung sowohl von Wasser als auch von Formaldehyd eintritt. Besonders auffällig ist der plötzliche Farbumschlag, der sich mit den Phenolkörpern eigenen Oxydationsempfindlichkeit nicht erklären läßt, da er auch in einer Kohlendioxydatmosphäre eintritt.

Nach Erreichen von etwa 230° kommen die äußerlich wahrnehmbaren Reaktionen offenbar zum Stillstand. Die Reaktionsprodukte werden zweckmäßig durch Vakuumdestillation aufgearbeitet, wobei sich, wie schon erwähnt, destillierbare Stoffe und harzige Rückstände ergeben.

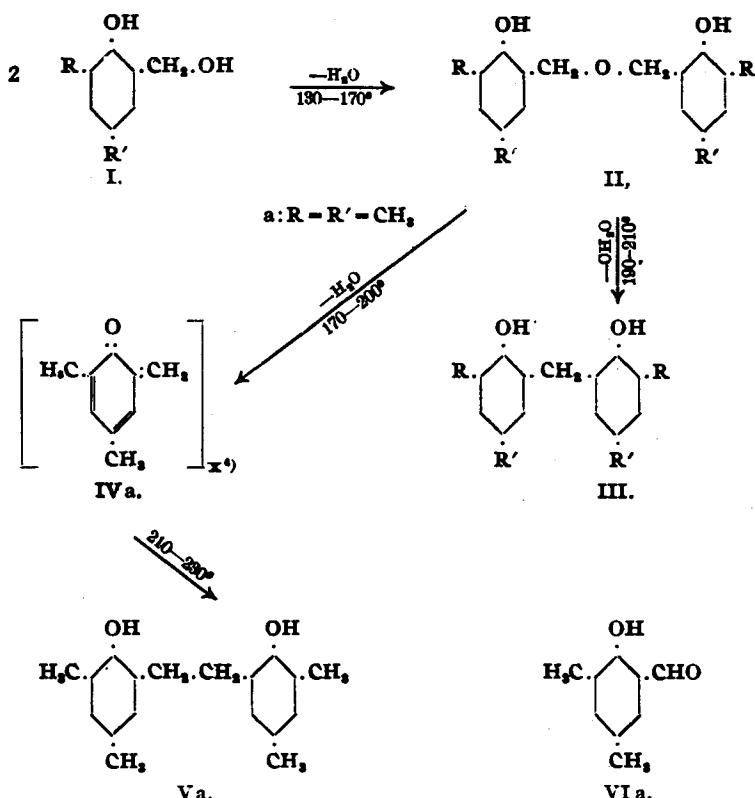
Wichtig ist die Tatsache, daß sich bei der Härtung von Dialkylphenolmonoalkoholen, die ja nur eine reaktionsfähige Stelle aufweisen, Harze bilden, die nicht mehr destillierbar sind, offenbar also mehr als zwei Phenolkerne enthalten. Sofern, wie vielfach angenommen wurde²⁾, auch für die Resubstitution nur das Verkettungsprinzip durch Methylenbrücken vorherrschen würde, hätten die Endstufe der Kondensationsprodukte die zu den Dialkylphenolen gehörigen Dioxydiphenylmethan-Körper (III) darstellen müssen. Tatsächlich wurden diese auch unter den Reaktionsprodukten gefunden; ihre Bildung erklärt sich durch die Formaldehydabspaltung aus den Dioxydibenzyläthern, die mithin nicht nur durch Einwirkung von sauren oder alkalischen Kondensationsmitteln, sondern auch bei starkem Erhitzen stattfindet.

In ihren Arbeiten haben A. Zinke und Mitarbeiter³⁾ verschiedene Möglichkeiten erörtert, durch welche eine weitere Verknüpfung von Phenolharzbausteinen zustande kommen könnte. Ihrer Feststellung nach war die Formaldehydabspaltung wesentlich geringer, als nach der Reaktionsgleichung zu erwarten gewesen wäre. Sie vermuteten deshalb, daß der abgespaltene Formaldehyd neuerlich in Reaktion treten und etwa phenolische OH-Gruppen unter Methylenätherbildung verbinden oder Methylenbrücken unter sich nochmals kondensieren würde.

Eigene Versuche zeigten indessen, daß die Dioxydiphenylmethankörper (III) auch nicht spurenweise bei 200—240° mit Formaldehyd in irgendeiner Weise reagieren, sondern völlig unverändert bleiben. Dagegen ergab sich ein Hinweis, auf welche Weise die Harzbildung tatsächlich zustande kommt, durch das Auffinden und die Identifizierung zweier Stoffe, die sich bei der thermischen Verharzung des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohols (*o*-Oxy-mesitylkohols) (Ia) bilden. Erhitzt man nämlich diesen Alkohol oder auch den daraus gebildeten Äther (IIa) auf 170—200° und löst dann die Reaktionsmasse in einem organischen Lösungsmittel, so scheiden sich nach kurzer Zeit er-

²⁾ Vergl. K. H. Meyer u. H. Mark, Hochpolymere Chemie, Bd. II. K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen, Leipzig 1940, S. 199.

³⁾ B. 74, 207 [1941].



hebliche Mengen des schwer löslichen di- oder trimeren⁴⁾ Dimethyl-*o*-chinonmethids (IVa) ab, welches erstmalig von Fries und Kann⁵⁾ über das entsprechende *o*-Oxy-mesitylpseudochlorid dargestellt und von Fries und Struffmann⁶⁾ näher untersucht wurde. Dieses Chinonmethid verharzt nun seinerseits beim Erhitzen auf etwa 220° unter Dunkelfärbung, ohne daß hierbei Wasser oder Formaldehyd abgespalten wird. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum ergab sich als destillierbarer Anteil das aus diesen Arbeiten gleichfalls bereits bekannte *o*,*o*'-Dioxy-tetramethyl-diphenyläthan (Va) und als Rückstand ein dunkelbraunes Harz (s. u.).

An Hand dieser Ergebnisse lässt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen: Der Phenolalkohol bildet beim Erhitzen zunächst den von Zinke und Ziegler⁷⁾ bereits beschriebenen Äther (IIa). Dieser spaltet z. Tl. Formaldehyd ab, wobei der Dioxydiphenylmethan-Körper (IIIa) entsteht, der seinerseits nunmehr beständig ist. Ein großer Teil des Äthers jedoch bildet unter weiterem Wasseraustritt das entsprechende *o*-Chinonmethid, welches

⁴⁾ Fries u. Mitarbb. (s. Fußn. 5 u. 6) nehmen eine trimere Form an, während nach eigenen Versuchen auch ein dimeres Produkt vorliegen kann.

⁵⁾ A. 353, 339 [1907].

⁶⁾ K. Fries u. E. Brandes, A. 542, 55 [1939]; F. Strüffmann, Dissertat. Braunschweig 1925.

⁷⁾ B. 74, 544 [1941].

schnell in die polymere Verbindung IVa übergeht. Diese wiederum spaltet sich schließlich, es treten Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen ein, in deren Verlauf einerseits der Dioxy-diphenyläthan-Körper Va und andererseits das nicht destillierbare Harz gebildet wird.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, die durch Erhitzen des Phenolalkohols (Ia) oder des Äthers (IIa) gebildet werden, wurden noch beträchtliche Mengen von Oxymesitylenaldehyd VIa gefunden, der als Oxim identifiziert wurde. Die Bildung der den Phenolalkoholen entsprechenden Aldehyde hat Zinke⁷⁾ bereits festgestellt und durch thermische Spaltung der Äther II erklärt. Nach vorliegenden, jedoch noch nicht abgeschlossenen Versuchen ist indessen auch mit anderen Entstehungsmöglichkeiten zu rechnen.

Dies sind — in Kürze gesehen — die Umwandlungsreaktionen beim Erhitzen von *o*-Oxy-mesitylalkohol (Ia). Sie bedürfen noch einer Ergänzung durch die eingehende Untersuchung des nicht destillierbaren Rückstandes. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben dafür Werte von 500—650, so daß bei ihm mit vier bis sechs Ringgliedern zu rechnen ist. Die Bildung des Dioxy-tetramethyl-diphenyläthans $C_{18}H_{22}O_2$ aus dem polymeren Chinonmethid ($C_9H_{10}O_x$) weist darauf hin, daß bei der Harzbildung Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen eine Rolle spielen müssen. Fries und Brandes⁸⁾ erwähnen in einer Arbeit über die Chinonmethide, daß diese eine stark dehydrierende Wirkung besitzen, wodurch sich zunächst eine befriedigende Erklärung für solche Vorgänge ergibt.

Glücklicherweise ist das Gebiet der Chinonmethide durch diese Arbeit gut bekannt, wobei vor allem auch die ausführlichen Versuche von K. v. Auwers, Th. Zincke und K. Fries über die sogenannten Pseudophenolhaloide⁹⁾ als wertvolle Vorarbeiten für die Erschließung dieser Stoffe herangezogen werden können. Obwohl die an diesen Körpern von den genannten Autoren untersuchten Reaktionen in Lösung vorgenommen wurden, so scheinen sie doch grundsätzlich die gleichen zu sein, die sich auch beim Erhitzen der Phenolalkohole abspielen. Sie können mithin gut zur Aufklärung der Resitbildung herangezogen werden.

Es sind Versuche im Gange, welche auch von anderen Dialkylphenol-monoalkoholen die Art der Hitze-Verharzung aufklären sollen. Die noch nicht abgeschlossenen Ergebnisse zeigen, daß auch hier gleichartige Reaktionen stattfinden. Auch im Verharzungsprodukt eines Phenolalkohols mit *p*-ständiger Methyolgruppe, des 4-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohols, konnten kräftig orangerote Verbindungen festgestellt werden, welche mit den von Fries und Brandes⁸⁾ isolierten Körpern identisch sein dürften. Hierüber soll später berichtet werden.

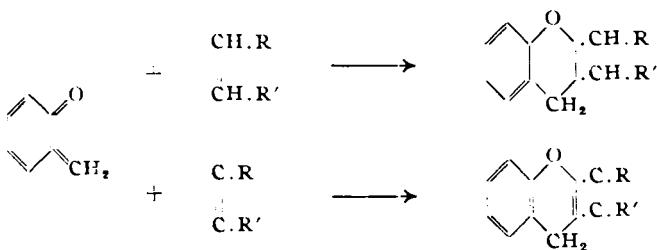
Nach Feststellung der Tatsache, daß bei der Verharzung von Phenolalkoholen Chinonmethide als Zwischenprodukte auftreten, findet auch die in der I. Mitteil.¹⁰⁾ beschriebene Kondensation von Phenolalkoholen und ungesättigten Substanzen zu Chroman- bzw. Chromenderivaten ihre Erklärung. Hierbei handelt es sich um eine Dien-Anlagerung zwischen *o*-Chinonmethiden und Olefin- bzw. Acetylenbindungen¹⁰⁾, die noch dadurch erleichtert wird, daß bei der Reaktion ein aromatischer Ring zurückgebildet wird.

Demnach stellt die Reaktion ungesättigter Substanzen mit härtbaren Phenolharzen nichts anderes dar, als das Abfangen der als Zwischenprodukte

⁸⁾ A. 542, 48 [1939].

⁹⁾ Literaturhinweise in der unter ⁸⁾ zitierten Arbeit.

¹⁰⁾ Eine ähnliche Reaktion liegt der Bildung des dimeren *o*-Methylen-cyclohexanons zugrunde. Vergl. C. Mannich, B. 74, 557 [1941].



bei der Härtung auftretenden äußerst reaktionsfähigen *o*-Chinonmethide durch eine Dien-Anlagerung.

Es wird versucht werden, die Vorgänge, die zur Resitbildung führen, auch an anderen Phenolkörpern aufzuzeigen. Wenn vorläufig auch weitergehende Schlüsse noch nicht gezogen oder Reaktionsschemen noch nicht aufgestellt werden sollen, so finden durch den Nachweis der Chinonmethide als Zwischenprodukte doch schon einige für die Phenolharzhärtung kennzeichnende Erscheinungen ihre Erklärung. So wird zum Beispiel die beim Erhitzen von Phenolharzen plötzlich einsetzende Dunkelfärbung des Harzes durch die auftretende Häufung von konjugierten Doppelbindungen bei polymerisierten, dehydrierten Chinonmethiden verständlich. Auch der Umstand, daß Zinke¹¹⁾ bei der quantitativen Verfolgung der Formaldehydabspaltung während der Verharzung von Phenolalkoholen weit weniger Aldehyd als erwartet auffand, läßt sich durch die Bildung von Chinonmethiden erklären.

Wohl und Mylo¹²⁾ haben schon im Jahre 1912 in einer kurzen Fußnote die Meinung geäußert, daß Bakelit ein Polymerisationsprodukt von Chinonmethiden sei. Fast drei Jahrzehnte vergingen, bis diese Ansicht nunmehr durch Versuche gestützt werden konnte. Allerdings stellt diese Polymerisation nur einen Teilvorgang bei der Bildung der Resite dar, die insgesamt als ein höchst verwickeltes Gemisch von Polykondensations- und Polymerisationsprodukten anzusehen sind, bei deren Entstehung auch noch Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen eine Rolle spielen.

Für wertvolle Anregungen und Ratschläge spreche ich Hrn. Dr. G. Schiemann auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyläther (IIa).

76 g 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol (Ia)¹³⁾ wurden unter Röhren und Durchleiten von Kohlendioxyd im Laufe 1 Stde. auf 175° gebracht, wobei 8 g Wasser und einige Ölträpfchen abdestillierten. Das gebildete Harz (66 g) wurde in Äther aufgenommen, aus dem über Nacht 6.2 g des unten beschriebenen polymeren Chinonmethids (IVa) auskristallisierten. Es wurde abfiltriert, das Filtrat mit verd. Lauge ausgeschüttelt und mit Wasser nachgewaschen. Der Laugenauszug ergab nach dem Ansäuern, Ausäthern und Eindampfen 50 g Rückstand, der nach Krystallisation aus

¹¹⁾ B. 74, 206 [1941].

¹²⁾ B. 45, 2046, Anm. 1 [1912].

¹³⁾ O. Manasse, B. 85, 3844 [1902].

wäsr. Methanol oder Petroläther etwa 30—35 g des von Zinke⁷⁾ bereits beschriebenen Äthers IIa vom Schmp. 100° lieferte.

2.580 mg Sbst.: 7.12 mg CO₂, 1.84 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O₃. Ber. C 75.48, H 7.75. Gef. C 75.26, H 7.98.

Das in Pyridin mit Essigsäureanhydrid bei 100° dargestellte und aus 90-proz. Alkohol krystallisierte Diacetat schmolz bei 85.5°.

2.437 mg Sbst.: 6.35 mg CO₂, 1.57 mg H₂O.

C₂₂H₂₆O₅. Ber. C 71.31, H 7.08. Gef. C 71.06, H 7.21.

Polymeres 3.5-Dimethyl-*o*-chinonmethid (IVa).

Die mit Lauge ausgeschüttelte Ätherlösung des obigen Versuchs schied nochmals 2.5 g des polymeren Chinonmethids (IVa) ab, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem von Fries und Mitarbeitern^{1, 5)} beschriebenen, bei 200° schmelzenden Körper übereinstimmte.

2.632 mg Sbst.: 7.79 mg CO₂, 1.85 mg H₂O.

(C₈H₁₀O)_x. Ber. C 80.55, H 7.52. Gef. C 80.72, H 7.86.

Sehr unterschiedlich und abweichend von den von Fries angeführten Werten⁶⁾ wurde das Mol.-Gew. in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden.

Mol.-Gew. in Benzol 314, 316, in Dioxan 230, 237, nach Rast 346, 355.

Die von Fries in Benzol gefundenen Werte sind 396, 379 und 408. Für ein trimeres Produkt errechnet sich Mol.-Gew. 402, für einen dimeren Körper 268. Es erscheint demnach noch nicht sicher gestellt, welche von beiden Formen vorliegt.

Eine Carbonylgruppe konnte in der Substanz weder mit Semicarbazid noch mit Phenylhydrazin nachgewiesen werden, wodurch eine dem dimeren *o*-Methylen-cyclohexanon¹⁰⁾ analoge Aufbauform nicht möglich ist.

Auch beim Erhitzen des Äthers IIa auf 190—200° und Aufarbeiten in der beschriebenen Weise wurden wiederum erhebliche Mengen polymeres Chinonmethid (IVa) abgetrennt.

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl-methan (IIIa)

8 g 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyläther (IIa) wurden im Reagensglas 15 Min. auf 225° erhitzt, wobei starker Formaldehyd-Geruch festzustellen war. Es trat ein Gewichtsverlust von 0.6 g ein. Das entstandene braunschwarze Harz wurde in Äther gelöst und mit wäsr. Lauge ausgeschüttelt. Der Laugenauszug wurde angesäuert und das Ausgeschiedene (5.6 g) im Vak. destilliert. Der Hauptteil ging unter 14 mm bei 220—250° über; er wurde aus Petroläther krystallisiert, zeigte den Schmp. 148° und war identisch mit dem 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl-methan (IIIa) von Fries und Kann¹⁴⁾.

In Übereinstimmung mit den Literaturangaben zeigte das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Diacetat den Schmp. 86°¹⁴⁾.

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl-äthan (Va).

10 g polymeres *o*-Chinonmethid (IVa) wurden in einem Destillierkölbchen unter Überleiten von Kohlendioxyd bis auf 240° erhitzt. Es trat starke Dunkelfärbung ein, doch war kein Entweichen von Wasser oder Formaldehyd festzustellen. Durch Destillation wurden unter 2 mm bei etwa 220° 3.5 g sofort krystallisierendes Destillat erhalten, welches sich beim Um-

¹⁴⁾ K. Fries u. K. Kann, A. 853, 352 [1907]; K. Auwers, B. 40, 2526 [1907].

krystallisieren aus Chloroform oder Essigester-Petroläther als einheitlich erwies und mit dem von Fries und Brandes auf einem anderen Weg dargestellten *o,o'-Dioxy-dimesityl*¹⁵⁾ vom Schmp. 168° identisch war.

2.460 mg Sbst.: 7.20 mg CO₂, 1.87 mg H₂O.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 79.95, H 8.21. Gef. C 79.82, H 8.50.

Diacetat¹⁵⁾: Schmp. 124° (aus Essigester-Petroläther).

2.430 mg Sbst.: 6.67 mg CO₂, 1.61 mg H₂O.

C₂₀H₂₄O₄. Ber. C 74.54, H 7.40. Gef. C 74.86, H 7.41.

Das bei 258° schmelzende Tetrabrom-*o,o'-dioxy-dimesityl*¹⁵⁾ konnte ebenfalls aus der Verbindung dargestellt werden.

Bei der Destillation blieben 6.3 g braunschwarzes Harz zurück, welches bei 100° schmolz. Hydroxylzahl 294¹⁶⁾. Mol.-Gew. in Benzol 653.

Aushärtung von 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzylalkohol (*o*-Oxy-mesitylalkohol) (Ia).

50 g *o*-Oxy-mesitylalkohol wurden in einem Destillierkölbchen unter Überleiten von Kohlendioxyd schnell auf 235° erhitzt und 15 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei destillierten 5.0 g formaldehydhaltiges Wasser und etwa 0.5 g Öl (zur 1. Fraktion gehörig) ab. Der Rückstand von 44.2 g wurde bei 2 mm destilliert:

1. Fraktion Sdp. 90°, 3.9 g; 2. Fraktion Sdp. 200—220°, 18.6 g. Rückstand (bei 280° im Destilliergefug) 20.5 g.

Die 1. Fraktion bestand, wie nach den Versuchen von Zinke⁷⁾ zu erwarten war, aus 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (*o*-Oxy-mesitylenaldehyd) (VIa). Leicht gelbliches Öl, welches sich in währ. Lauge mit starker Gelbfärbung löst. Das Oxim zeigte den Schmp. 138° (Lit. 138.5—139.5¹⁷⁾.)

Die 2. Fraktion krystallisierte schon beim Erstarren. Sie wurde aus Chloroform umkristallisiert und bestand zum größten Teil aus Va. In den Mutterlaugen konnte außerdem noch der Dioxydiphenylmethan-Körper IIIa aufgefunden werden.

Von diesem konnten bei anderen Versuchen größere Mengen festgestellt werden. Offenbar übt die Art des Erhitzen einen Einfluß darauf aus, welche Umwandlungsform bevorzugt wird.

Der harzige Rückstand schmolz bei 90°. Hydroxylzahl 322, Mol.-Gew. 517 (in Benzol).

Versuch einer Kondensation von IIIa mit Formaldehyd.

10 g 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl-methan (IIIa) wurden auf 200—240° erhitzt und bei dieser Temperatur 3 g Paraformaldehyd in kleinen Anteilen eingetragen. Beim Erkalten krystallisierte die Reaktionsmasse durch, sie wog genau wieder 10 g und erwies sich nach dem Schmelzpunkt als unverändertes Ausgangsmaterial.

Gleichartige Versuche mit Dioxy-diphenylmethan-Körpern anderer Di-alkylphenole verließen ebenso.

¹⁵⁾ A. 542, 71 [1939].

¹⁶⁾ Fette u. Seifen 44, 150 [1937].

¹⁷⁾ E. Bamberger u. M. Weiler, Journ. prakt. Chem. [2] 58, 351 [1898].