

Die Verbindung küpt kirschrot und löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Wir reinigten durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol. Violettrote, metallisch glänzende Nadeln, die beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bis 350° nicht schmelzen.

3.404 mg Sbst.: 8.01 mg CO₂, 0.81 mg H₂O; 5.620 mg Sbst.: 6.376 mg AgCl.
C₂₈H₁₆O₂Cl₄. Ber. C 64.63, H 1.94, Cl 27.28. Gef. C 64.21, H 2.66, Cl 28.06.

Abbau des Chinons IV zur Säure V (?).

1 g Chinon IV wird mit wenig Eisessig zu einer Paste angerieben und dann in 30 ccm Eisessig suspendiert. Zum siedendem Reaktionsgemisch läßt man im Verlaufe von 1/2 Stde. eine Lösung von 1.8 g Chromsäureanhydrid in 15 ccm Eisessig zutropfen und hält 2 Stdn. im Sieden. Dann filtriert man heiß, wäscht mit heißem Eisessig und wenig siedendem Wasser nach. Durch Verdünnen des Filtrates mit heißem Wasser fällt das Oxydationsprodukt als körniger, roter Niederschlag aus. Ausb. 0.2—0.3 g.

Zur Reinigung wird das Oxydationsprodukt mit etwas Alkohol zu einer Paste verrieben und auf dem siedenden Wasserbad mit etwa 40 ccm 2-proz. Natronlauge behandelt. Nach kurzem Erhitzen scheidet sich aus der dunkelbraunen Flüssigkeit das Natriumsalz in tiefviolettblauen Flocken ab. Man saugt heiß ab, wäscht mit sehr wenig heißem Wasser, wechselt die Vorlage und gießt nun so lange siedendes Wasser auf, bis das Waschwasser farblos durchläuft. Durch Zufügen 10-proz. Natronlauge zum Filtrat fällt das Natriumsalz der Abbausäure in gelben Kryställchen aus. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge eines dunkelviolettblauen Niederschlages zurück. Durch Zusatz von verd. Salzsäure erhält man aus dem Filtrat die Abbausäure in gelbroten Flocken. Die Säure ist in Eisessig und Benzol auch in der Siedehitze kaum, in siedendem Nitrobenzol mit gelber Farbe löslich. Durch Umkrystallisieren aus dem letztgenannten Lösungsmittel erhält man sie in ziegelroten, lanzettförmigen Kryställchen.

Die Verbindung ist in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich, beim Erwärmen wird die Lösung olivfarben. Die Küpe ist braungelb, wird beim Schütteln mit Luft zunächst grün, dann erfolgt unter Gelbfärbung die Abscheidung des Natriumsalzes. Schmp. 300—302°.

3.572, 3.701 mg Sbst.: 10.12, 10.50 mg CO₂, 1.14, 1.13 mg H₂O.

C₂₇H₁₄O₆. Ber. C 77.50, H 3.37. Gef. C 77.31, 77.42, H 3.57, 3.42.

Der in heißem Wasser unlösliche violettblaue Rückstand ist in wäßr. Natronlauge unlöslich und gibt eine weinrote Küpe. Nitrobenzol löst in der Siedehitze mit roter, konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit rotbrauner Farbe.

22. Alois Zinke, Margarete Tomio und Karl Lercher: Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, VIII. Mitteilung.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 3. Januar 1942.)

Daß die unter Wasserabspaltung verlaufende erste Stufe des Härtungsprozesses von Phenolpolyalkoholen eine Polykondensations-Reaktion ist, bei der Polyäther entstehen, kann nach den Ergebnissen der Arbeiten von

A. Zinke¹⁾ u. Mitarbb. und H. v. Euler²⁾ u. Mitarbb. als gesichert gelten. Über den weiteren Ablauf der Phenol-Formaldehyd-Harzbildung sind wir aber noch wenig unterrichtet.

Da Phenolpolyalkohole bei der Härtung nicht nur Wasser, sondern auch Formaldehyd abspalten und die Wassermenge in manchen Fällen höher gefunden wurde, als der Polyäther-Bildung entspricht, vermuten A. Zinke³⁾ und F. Hanus, daß neben der Ausbildung der Polyäther noch andere Reaktionen beim Härtungsvorgang stattfinden oder eine Umwandlung der primär entstehenden Äther eintritt. Zinke und Hanus haben verschiedene Möglichkeiten solcher sekundärer Reaktionen aufgezeigt und besprochen.

Phenolmonoalkohole^{4) 5) 6)} spalten bei der Härtung bei tieferer Temperatur ebenfalls Wasser ab, als Reaktionsprodukte konnten kristallisierte Dibenzyläther gefaßt werden. Bei höherer Temperatur entstehen aber neben Diphenylmethan-Derivaten über Chinonmethide Diphenyläthan- und Diphenyläthylen-Verbindungen^{2) 5) 6)}. Aus diesem Befund schließen H. v. Euler²⁾ und K. Hultsch⁶⁾, daß Chinonmethide bzw. die aus diesen entstehenden Verbindungen allgemein für die Resit-Bildung von Bedeutung sind. Die Gültigkeit dieser Auffassung für den Härtungsprozeß von Phenolpolyalkoholen bedarf aber erst der experimentellen Begründung.

Wir haben nun Versuche ausgeführt, um festzustellen, inwieweit die aus den Phenolpolyalkoholen primär entstehenden Polyäther bei der weiteren Härtungsreaktion eine Veränderung erleiden. Die Polyäther werden durch Bromwasserstoff leicht gespalten und in die Bromide der Ausgangsalkohole verwandelt. Mit Hilfe dieser Reaktion versuchten wir, ein Bild über die Veränderungen zu erhalten, die die Polyäther bei der weiteren Härtung erleiden. Wir führten unsere Versuche auf folgende Art durch:

Die unter bestimmten Bedingungen gewonnenen Härtungsprodukte wurden in Benzol bei Zimmertemperatur mit Bromwasserstoff behandelt, wobei in fast allen Fällen vollständige Lösung eintrat. Nach 12-stdg. Stehenlassen wurde die filtrierte Lösung im Vakuum eingedunstet, der Rückstand im Vakuum über Paraffin und Chlorcalcium getrocknet und dann der Bromgehalt bestimmt. Eine mit fortschreitender Härtung eintretende Umwandlung der primär entstandenen Polyäther müßte in den Bromwerten zum Ausdruck kommen.

Als Modell wählten wir den *p*-Cyclohexyl-phenoldialkohol, bei dem, wie früher¹⁾ gezeigt wurde, der Härtungsvorgang am deutlichsten in zwei Stufen verläuft. Bei tieferer Temperatur wird vorwiegend Wasser, bei höherer überwiegend Formaldehyd abgespalten. Über weitere Versuche, die sich auf einige andere Phenoldialkohole und den *p,p'*-Dioxy-diphenyl-methan-tetraalkohol erstrecken, werden wir später berichten.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **152**, 126 [1939]; F. Hanus u. E. Fuchs, ebenda **158**, 327 [1939]; F. Hanus, ebenda **158**, 245 [1941].

²⁾ E. Adler, H. v. Euler u. J. O. Cedwall, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **15** A. Nr. 7 [1941], daselbst frühere Literatur.

³⁾ B. **74**, 205 [1941].

⁴⁾ A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 541, 1729 [1941]; E. Ziegler, ebenda, 841.

⁵⁾ H. v. Euler, E. Adler u. J. O. Cedwall, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **14** A. Nr. 14 [1941].

⁶⁾ K. Hultsch, B. **74**, 898, 1533, 1539 [1941]; Journ. prakt. Chem. [2] **159**, 155, 180 [1941].

Um zu sehen, ob unter den genannten Bedingungen der Ausgangsalkohol quantitativ in sein Dibromid verwandelt wird, behandelten wir auch den reinen *p*-Cyclohexyl-phenoldialkohol auf die beschriebene Art mit Bromwasserstoff und analysierten nach dem Abdestillieren des Benzols den Rückstand, ohne ihn zu reinigen. Die erhaltenen Bromwerte stimmen mit den für das Dibromid berechneten gut überein.

Tafel.

	Temp.	% Gew.-Verlust	% Br d. HBr-Produkts	Härtungsprodukt	Löslichkeit ⁷⁾ des Härtingsprodukts in		HBr-Einw.-Produkt
					Alkohol	Benzol	
<i>p</i>-Cyclohexyl-phenoldialkohol	---	---	44.00 ⁸⁾	---	sofort lösl.	in einigen Min. gelöst	schwach violett, kryst.
Versuchsreihe A	130°	4.98	42.75	farbl., glasig, zerfällt leicht	---	---	schwach rosa, kryst.
		5.00	43.07				
	140°	5.85	42.35	blaßgelb, glasig, klar	fast unlösl.	sofort lösl., farblos	schwach gelb, kryst.
	150°	6.92	41.66	„	„	„	bräunlich-gelb, kryst.
	160°	7.64	39.15	„	---	---	ocker-gelb, kryst.
	170°	9.01	38.52	gelb, glasklar	fast unlösl.	sofort lösl.	gelbbrauner Lack
	190°	12.02	19.16	„	---	---	braungelber Lack
	210°	18.00	9.36	gelbbraun, glasklar	---	---	brauner Lack
	230°	21.42	2.97	braun, glasklar	---	---	„
Versuchsreihe B ⁹⁾	250°	21.13	3.71	dunkelbraun	fast unlösl.	z. Tl. lösl., gelb	„
	150°	6.85	42.22	gelb, glasklar	fast unlösl.	sofort lösl.	rosa, kryst.
	190°	11.59	25.16	„	„	„	braun. Lack
	230°	21.09	5.88	braun, glasklar	„	löst., gering. Tl. ungelöst, gelb	„
		19.14	6.10				
Versuch C, Härtungsdauer 2 Stdn.	250°	21.37	2.72	„	---	---	Beim Einleiten v. HBr blieb ein Tl. ungelöst

7) 0.1 g Sbst. in 1 ccin Lösungsmittel bei Zimmertemp.

8) $C_{14}H_{18}OBr_2$. Ber. Br 44.16.

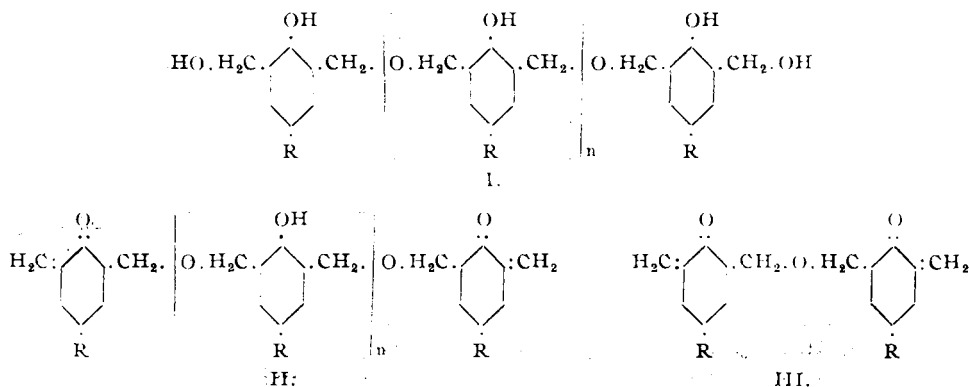
9) Für den ersten Versuch bei 150° wurde ein bei 130° gehärtetes Produkt verwendet.

Die Ergebnisse unserer Versuchsreihen mit dem *p*-Cyclohexyl-phenoldialkohol sind in der voranstehenden Tafel zusammengestellt. Aus den gefundenen Werten ist zu ersehen, daß der Gewichtsverlust bei höherer Härungstemperatur beträchtlich zunimmt. Die Bromwerte nehmen hingegen mit steigendem Gewichtsverlust ab. Die Werte zeigen, daß bis zu einer Härungstemperatur von etwa 170° im Reaktionsprodukt noch vorwiegend Polyäther vorhanden sein müssen. Bei Temperaturen über 170° tritt eine sprunghafte Abnahme der Bromwerte ein, was darauf schließen läßt, daß die Anzahl der verseifbaren Ätherbrücken eine starke Verminderung erfahren hat. Die Werte sind zwar kleinen Schwankungen unterworfen, geben aber annähernd immer das gleiche Bild; dem größeren Gewichtsverlust entspricht immer der geringere Bromwert. Auch zwischen den beiden Versuchsreihen, die sich in der Art der Härung unterscheiden — bei der ersten Reihe wurde jeweils der Ausgangsalkohol $\frac{1}{2}$ Stde. auf die angegebene Temperatur erhitzt, bei der zweiten die Härung stufenweise vorgenommen — besteht nur ein gradueller Unterschied. Jedenfalls zeigen die Versuchsergebnisse, daß der Verlauf der Härungsreaktion von der Temperatur abhängig und selbst bei gleichen Bedingungen geringen Schwankungen unterworfen ist.

Daß die zunächst entstehenden Polyäther sich bei der weiteren Härungsreaktion weitgehend verändern, ist durch das Ergebnis unserer Versuche erwiesen. Die Änderung im Bauprinzip der Härungsprodukte besteht offenbar darin, daß sich die Anzahl der verseifbaren Ätherbrücken stark vermindert. Dies könnte durch Ausbildung von Methylenbrücken unter Abspaltung von Formaldehyd bedingt sein. Für diese Auffassung spricht, daß aus dem Harz¹⁾ vom *p*-Kresoldialkohol, bei dessen Härung schon bei tieferen Temperaturen größere Mengen Formaldehyd frei werden, durch Verseifung mit Bromwasserstoff nur eine geringe Menge des Dibromides des *p*-Kresoldialkohols erhalten werden konnte¹⁾.

Das Ergebnis unserer Versuche spricht aber nicht gegen die von H. v. Euler²⁾ und K. Hultsch⁶⁾ vertretene Auffassung, daß sich mit fortschreitender Härung Chinonmethide bzw. deren Umwandlungsprodukte bilden.

Chinonmethid-Bildung könnte bei den primär entstehenden Polyäthern (I) an den Molekülen²⁾ erfolgen (II). Aber auch durch Sprengung der Ketten ist sie möglich, unter Bildung von Bruchstücken, aus denen durch



Polymerisation oder besondere Reaktionen höhermolekulare Verbindungen entstehen könnten²⁾). Als kleinstes Bruchstück wäre eine Verbindung III denkbar, bei der an beiden Enden Chinonmethid-Komplexe angenommen sind. Reaktionen dieser Art würden zwar eine Verminderung der Ätherbrücken bedingen, die starke Abnahme der Bromwerte scheint uns aber durch sie allein nicht erklärlich. Letztere deutet vielmehr darauf hin, daß noch Umsetzungen anderer Art stattfinden, wie die schon oben erwähnte Ausbildung von Methylenbrücken, durch die auch das Freiwerden des Formaldehyds verständlich wird.

Die Anzahl der Ätherbrücken wird auch vermindert durch die schon früher beschriebene, beim Härtingsprozeß auftretende thermische Spaltung¹⁾⁴⁾ der Polyäther, durch die den Ausgangsalkoholen entsprechende Dialdehyde gebildet werden. Welche der genannten Reaktionen sich beim Härtingsprozeß vorwiegend abspielt, ist sicherlich z. Tl. auch abhängig von der Natur der Ausgangsalkohole und ihrer Substituenten.

Die vorläufigen Ergebnisse stehen demnach nicht im Widerspruch zu den Erkenntnissen, die beim Studium des Härtingsprozesses von Phenolmonoalkoholen gewonnen wurden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche verwendeten wir reinen *p*-Cyclohexyl-phenoldialkohol¹⁾. Zur Härtung wurden 0.5 bis 0.6 g des Alkohols im Schiffchen in einem Verbrennungsrohr unter Darüberleiten von Kohlendioxyd auf die angegebene Temperatur erhitzt. Die Härtungsdauer betrug $\frac{1}{2}$ Stde., nach dem Erkalten wurde der Gewichtsverlust bestimmt.

Bei der Versuchsreihe A wurde das Härten so vorgenommen, daß jeweils eine eingewogene Menge des Ausgangsalkohols in dem auf die Härtungstemperatur vorerwärmten Rohr erhitzt wurde.

Die Harze der Versuchsreihe B gewannen wir durch stufenweise Härtung. Die Erhitzungsdauer jeder Stufe betrug nach Erreichen der gewünschten Temperatur $\frac{1}{2}$ Stde.

Beim Versuch C wurde eine eingewogene Menge *p*-Cyclohexyl-phenoldialkohol im vorerhitzten Rohr 2 Stdn. auf 250° erhitzt.

Bei den Versuchen, die bei Temperaturen über 190° ausgeführt wurden, werden nicht nur Wasser und Formaldehyd frei, es bildet sich auch ein gelbes, zunächst öliges Destillat, das vorwiegend aus dem *p*-Cyclohexyl-phenol-*o*,*o*'-dialdehyd besteht.

Zur Verseifung mit Bromwasserstoff wurden die Harze (0.3 bis 0.4 g) in Benzol (5 ccm) gelöst bzw. suspendiert und dann bei Zimmertemp. 20 bis 30 Min. Bromwasserstoff eingeleitet. Während des Einleitens trat vollständige Lösung mit gelber bis brauner Farbe ein, nur beim Harz vom Versuch C blieb ein dunkelbrauner Anteil ungelöst. Die mit Bromwasserstoff behandelte Lösung wurde 12 Stdn. im verschlossenen Gefäß stengelassen, die filtrierte Lösung dann im Vak. eingedunstet. Der Rückstand war bei den bei tieferen Temperaturen (130 bis 160°) gewonnenen Harzen zum größten Teil krystallin, die Harze, die bei höheren Temperaturen gewonnen wurden, stellten einen spröden, lackartigen Überzug dar. Er wurde pulverisiert, im Vak. über Paraffin und Calciumchlorid getrocknet und dann der Brombestimmung unterworfen.