

51. Kurt Hultzscher und Günther Schiemann: Studien auf dem Gebiete der Phenol-Formaldehyd-Harze, IX. Mitteil.: Zur Bildung von Aldehydgruppen beim Aushärten einiger Phenoldialkohole*).

[Aus d. Forschungsabteil. d. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.
(Eingegangen am 23. Februar 1942.)

In den bisherigen Mitteilungen, besonders in der II.¹⁾ und VI.²⁾ Mitteil., wurde eine Übersicht über die Reaktionen gegeben, die dem Härtungsvorgang von Phenolalkoholen zugrunde liegen. Die vor allem an reinen, verschieden substituierten Phenolalkoholen durch die hiesigen Untersuchungen, ferner von A. Zinke und Mitarbeitern³⁾ sowie von H. von Euler und seinem Arbeitskreis⁴⁾ gewonnenen Versuchsergebnisse geben ein weitgehend abgerundetes Bild von den chemischen Vorgängen bei der Härtung der Phenol-Formaldehydharze. So konnte K. Hultzscher in der VII. Mitteilung zusammenfassend über Entstehung und Aufbau gehärteter Phenolharze berichten⁵⁾. Die Entstehung der verschiedenen Zwischen- und Endprodukte wurde so befriedigend erklärt. Insbesondere ist die Auffassung, daß beim Härtungsvorgang Chinonmethide als Zwischenstufe auftreten, durch das Versuchsergebnis gesichert, daß diese beim Erwärmen auf Härtungstemperaturen die gleichen Umwandlungsprodukte ergeben, die als Produkte der Härtung der entsprechenden Phenolalkohole gefaßt worden sind.

Die Bildung von Aldehyden stellt mengenmäßig nur einen untergeordneten Vorgang bei der Härtung dar. Aber die Untersuchung ihrer Entstehung*) konnte weitere Klarheit über den Reaktionsablauf vermitteln. Dabei wurden die Bildungsweisen von Phenol-mono- und -dialdehyden ausführlich erörtert. Für den Einbau von Aldehydgruppen kommen in Resolharzen nach ihrer Härtung die Endstellen der Moleküle in Frage. Es ist zu erwarten, daß Phenolalkohole aus Phenolen mit nur einer freien Reaktionsstelle nur Mono-aldehyde ergeben. Aus Dialkoholen von Phenolen mit zwei freien Reaktionsstellen sind Harzmoleküle, die bis zu zwei Aldehydgruppen aufweisen, zu erwarten, im einfachsten Falle Phenoldialdehyde. Phenolalkohole aus Phenolen mit drei freien Reaktionsstellen könnten dagegen Harzmoleküle mit noch mehr als zwei Aldehydgruppen ergeben. Zur letzteren Gruppe rechnen auch Phenolpolyalkohole aus Diphenolen mit vorgebildeter Methylenbrücke zwischen den Phenolkernen. Je nach den vorliegenden Substituenten, die weitgehend die Eigenschaften der einzelnen Phenolalkohole bestimmen, müßten sich außer den Dialdehyden, die nach den Befunden von A. Zinke

*) K. Hultzscher, VIII. Mitteil.: B. 75, 106 [1942].

¹⁾ B. 74, 900 [1941].

²⁾ B. 74, 13+1 [1941].

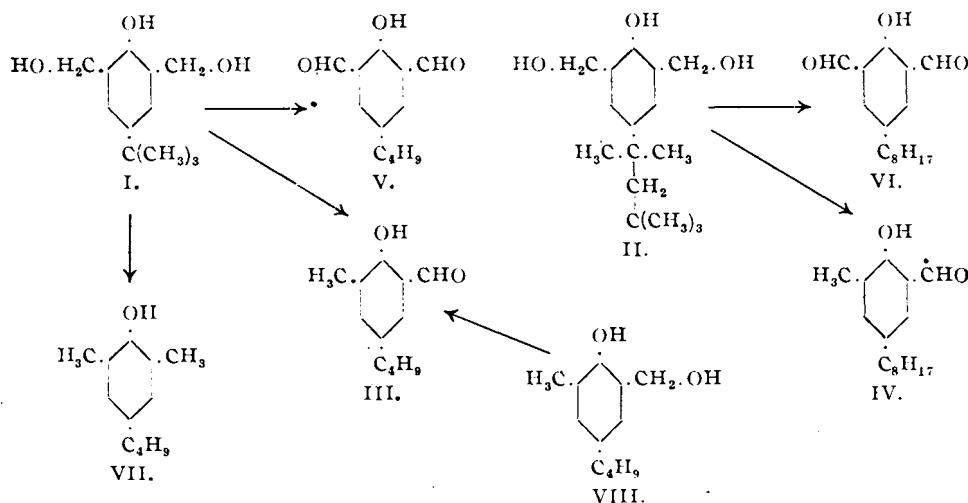
³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 152, 126 [1939]; 153, 327 [1939]; 158, 245 [1941]; B. 74, 205, 541, 841, 1729 [1941]; die letzte Arbeit, B. 75, 146 [1942], bringt keine zur Änderung des Schemas zwingende Tatsache.

⁴⁾ Ark. Kemi, Mineral., Geol., Ser. B, 13, Nr. 12 [1939]; 14, Nr. 9 [1940]; Ser. A, 14, Nr. 10 [1940]; Ser. B, 14, Nr. 23, 24, 25 und 30 [1941]; Ser. A, 14, Nr. 14 [1941]; 15, Nr. 7 [1941]; Svensk. kem. Tidskr. 53, 5 [1941] (C. 1940 I, 3580; 1941 I, 128; 1941 II, 271 bis 274, 2258); Angew. Chem. 54, 458 [1941].

⁵⁾ Vortrag vor dem Bezirks-Verein Wiesbaden des V. D. Ch. am 16. Dezember 1941, vergl. Kunststoffe 32, 69 [1942].

zu erwarten sind, auch Verbindungen mit einer Aldehyd- und einer Methylgruppe fassen lassen. Ihr Entstehen konnte aus den miteinander gekoppelten Reaktionen zur Ausbildung von Aldehydgruppen vorausgesagt werden. Die vorliegende Mitteil. enthält ergänzende Versuchsergebnisse zur Frage der Aldehydgruppenbildung.

Infolge der besonderen Eigenschaften von *p*-*tert*. Butyl-phenoldialkohol (I) und *p*-Diisobutyl-phenoldialkohol (II) konnten nun bei der Härtung dieser beiden Phenoldialkohole tatsächlich die methylsubstituierten Monoaldehyde III und IV außer den Dialdehyden V und VI gefaßt bzw. nachgewiesen werden.



Damit wird die in der VIII. Mitteil. dargelegte Auffassung vom Mechanismus der Aldehydbildung bei der Härtung gut gestützt. Eine weitere Stütze sehen wir darin, daß es gelang, bei der Härtung einer größeren Menge von I das 2,6-Dimethyl-4-*tert*-butyl-phenol (VII) in kleiner Menge (etwa 1%) abzutrennen.

Diese Verbindung VII ist bereits in der VI. Mitteil.²⁾ beschrieben worden; sie wurde dort aus *vic*. *m*-Xylenol und *tert*. Butylalkohol erhalten. Beide Präparate vom Schmp. 80° waren identisch. Zum Beweis des Vorliegens von III wurde der nach Mitteil. I¹⁾ durch Anlagerung von Formaldehyd an *p*-*tert*-Butyl-*o*-kresol dargestellte 2-Oxy-3-*m*-methyl-5-*tert*-butyl-benzylalkohol (VIII) nach Hoffmann-La Roche⁷⁾ mit *m*-nitro-benzolsulfonsaurem Natrium oxydiert. Die Semicarbazone des so erhaltenen Aldehyds, dem die Formel III zukommt, und des Aldehyds aus der Dialkoholhärtung waren identisch mit dem in der III. Mitteil.⁸⁾ bei der Aushärtung von VIII erhaltenen.

Die beschriebenen Aldehyde wurden aus den Härtungsprodukten der Phenoldialkohole I und II, die bei 230° im Kohlendioxydstrom erhalten wurden, in Hochvakuum-Destillaten angereichert. Aus diesem Destillat krystallisierte

⁶⁾ K. Hultzsch, I. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 158, 285 [1941].

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 578037, 580981 (C. 1933 II, 1762); Franz. Pat. 741458 (C. 1933 I, 3788).

⁸⁾ K. Hultzsch, III. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 159, 170 [1941].

im Falle I der Dialdehyd V unmittelbar aus. Aus der Mutterlauge von V wurde III als Semicarbazone gewonnen. Die Mutterlauge des letzteren lieferte schließlich die Dimethylverbindung VII. Aus dem Hochvakuum-Destillat des gehärteten II wurden mit Hydroxylamin das Monoxim von IV und das Dioxim von VI erhalten.

Die gleichartige Aufarbeitung von *o*-Oxy-mesitylkohol als Beispiel eines disubstituierten Phenolmonoalkohols ergab nur einen destillierbaren Monoaldehyd, den 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd⁹⁾.

Auch die nicht destillierbaren Härtungsprodukte der genannten Phenolalkohole wurden mit Hydroxylamin umgesetzt. Dabei ergab sich der Härtungsrückstand des *o*-Oxymesitylkohols als aldehydfrei. Dagegen nahmen die Härtungsrückstände von I und II deutlich Hydroxylamin auf.

Die N-Gehalte der so oximierten Harze können in Beziehung gesetzt werden zu den Molekülgroßen dieser Rückstandsharze; denn da bei der Härtung dieser beiden Phenolalkohole im Gegensatz zu anderen Dialkoholen lösliche und schmelzbare Harze entstehen, ließen sich ihre Durchschnitts-Molekulargewichte bestimmen. So ergab sich für das Härtungsprodukt von I nach dem Abdestillieren der flüchtigen Aldehydbestandteile ein Durchschnitts-Mol.-Gew. 1800. Bei der Oximierung dieses Harzes auf zweierlei Weise wurden Produkte mit 1.3 bzw. 0.9% Stickstoff erhalten. Für ein Harz vom Mol.-Gew. 1800 errechnet sich bei einer Aldehydgruppe im Molekül 0.8% N. In ähnlicher Weise wurde für den Härtungsrückstand von II ein Durchschnitts-Molekulargewicht von 2000 und ein Stickstoffgehalt von 1.1 bzw. 1.4% gefunden, während sich für eine Aldehydgruppe bei diesem Mol.-Gew. nur 0.7% N ergeben würden. Es sind also deutlich mehr, und zwar bis 2 Aldehydgruppen im gehärteten Harz vorhanden, wie es für Phenoldialkohole zu erwarten ist.

Auch gehärteter *p*-Kresoldialkohol ist offensichtlich aldehydhaltig, und zwar steigt der Aldehydgruppen-Anteil mit der Härtungstemperatur bis 180° an. Dann bleibt er, wie sich aus den nachstehenden Zahlen ergibt, weitgehend konstant.

Stickstoffgehalt der gehärteten und oximierte Harze aus *p*-Kresoldialkohol.

Härtungstemperatur ..	155°	170°	180°	190°	200°	210°	220°	230°
% Stickstoff	1.02	1.29	2.41	2.07	2.16	2.38	2.03	1.96
	0.82	1.41	2.38	2.19	2.20	2.39	2.26	2.12

So hohe Härtungstemperaturen und damit eine derartig starke Aldehydbildung kommen praktisch bei Phenolharzen nur in besonderen Fällen vor. Dennoch helfen diese Vorgänge, das Bild von den Härtungsreaktionen der Resole zu vervollständigen.

Natürlich ist hier zu berücksichtigen, daß in diesen Harzproben noch ~~höhermolekulare~~ Mono- und Dialdehyde vorhanden sein können, die unter den gegebenen Härtungsbedingungen nicht in dem Maße flüchtig sind wie bei den schmelzbaren Härtungsprodukten von I und II. Auch lassen sich die Molekulargewichte dieser unlöslichen, gehärteten Harze nicht bestimmen.

Die Bestimmungen des Aldehydanteils in den Härtungsprodukten von Dialkoholen zeigen jedenfalls, daß die Oxydo-Reduktionsvorgänge an den Endgruppen sich offenbar so abspielen, wie es in der vorangegangenen Mitteilung schematisch dargestellt wurde.

⁹⁾ K. Hultzschi, II. Mitteil.: B. 74, 904 [1941].

Beschreibung der Versuche.

Verharzung von *p*-*tert.*-Butyl-phenol-dialkohol (I).

80 g I, dargestellt nach F. Hanus und E. Fuchs¹⁰), wurden innerhalb 40 Min. in einem Claisen-Kölbchen im langsamen Kohlendioxydstrom auf 230° erhitzt. Die Masse wurde sehr zäh und schäumte stark, ohne jedoch unlöslich und unschmelzbar zu werden. In einem vorgelegten Kölbchen sammelten sich 1.6 g Öl und 11.6 g währ. Destillat, in dem durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd ein Formaldehyd-Gehalt von 1.3 g ermittelt wurde.

Das gebildete braunschwarze Harz wurde unter 2 mm bis zu 240° (im Destilliergefäß), destilliert. Dabei gingen 5.8 g zwischen 120° und 160° über. Aus den vereinigten ölichen Destillaten schieden sich beim Anreiben mit Petroläther 1.3 g 4-*tert.*-Butyl-phenol-2.6-dialdehyd (V) als gelbliche, langgestreckte Prismen ab, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 105.5° schmolzen.

4.105 mg Sbst.: 10.43 mg CO₂, 2.58 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₃ (206). Ber. C 69.88, H 6.84. Gef. C 69.30, H 7.01.

Dioxim: Das in üblicher Weise erhaltene Dioxim schmolz nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bei 184–185.5°.

4.500 mg Sbst.: 10.07 mg CO₂, 2.66 mg H₂O. — 4.300 mg Sbst.: 0.4562 ccm N (23°, 719 mm).

C₁₂H₁₆O₃N₂ (236). Ber. C 61.00, H 6.83, N 11.86. Gef. C 61.03, H 6.60, N 11.57.

2-Oxy-3-methyl-5-*tert.*-butyl-benzaldehyd (III): Aus der Mutterlauge des Dialdehyds V wurde ein Semicarbazon gewonnen; aus alkohol. Lösung mit Wasser gefällt und mit Petroläther ausgezogen, 2.95 g. Aus Petroläther umkristallisiert, erwies es sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Semicarbazon des Aushärtungsproduktes von 2-Oxy-3-methyl-5-*tert.*-butyl-benzylalkohol (VIII)⁸) und des Oxydationsproduktes von VIII (s. u.).

2,6-Dimethyl-4-*tert.*-butyl-phenol (VII): Die Petrolätherlösung, die beim Waschen des Semicarbazons von III erhalten wurde, ergab nach dem Eindampfen 0.75 g Rückstand, der nach mehrtätigem Stehenlassen Krystalle vom Schimp. 80° abschied. Durch Mischschmelzpunkt erwiesen sich diese als identisch mit dem früher erhaltenen VII¹¹).

Aldehydgruppenbestimmung im Harzrückstand: Für das Harz (60 g), welches nach der Destillation der Verharzungsprodukte zurückblieb, wurde ein Durchschnitts-Mol.-Gew. 1800 gefunden.

1.0242, 1.4368 g Sbst. in 21.018 g Benzol: Δ = 0.135°, 0.195°.

Gef. Mol.-Gew. 1825, 1772.

Ein Teil des Harzes wurde in Äther gelöst und mit alkal. Hydroxylamin-Lösung kräftig durchgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde gewaschen, eingedampft und von dem so erhaltenen Harz der N-Gehalt nach Kjeldahl bestimmt:

0.5005 g Sbst.: 4.7 ccm n/10-NaOH. Gef. N 1.3%.

2 g des fein gepulverten Harzes wurden mit einer Mischung von 20 ccm *n*-methylalkohol, NaOH und 4 ccm währ. 2-*n*. Hydroxylaminhydro-

¹⁰) Journ. prakt. Chem. [2] 158, 332 [1939].

¹¹) B. 74, 1543 [1941].

chlorid-Lösung 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, neutralisiert und das Harz mehrfach mit ganz schwach angesäuertem Wasser ausgekocht. Der N-Gehalt wurde nach Kjeldahl bestimmt.

0.400, 0.400 g Sbst. (bei 110° getr.): 2.69, 2.60 ccm n_{10} -NaOH. Gef. N 0.94, 0.91.

Verharzung von *p*-Diisobutyl-phenoldialkohol (II).

75 g II, dargestellt nach J. B. Niederl¹²⁾, wurden in einem Claisen-Kölbchen unter Überleiten von Kohlendioxyd während etwa 30 Min. auf 230° erwärmt und einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die Wasserabspaltung setzte bei 120° ein und hielt fast bis zur Erreichung der Endtemperatur an. Die Formaldehydabspaltung war gering. Die Masse stellte kein unschmelzbares, sondern ein dauernd schmelzbares, allerdings sehr dunkles Harz dar. Ein vorgelegtes Kölbchen enthielt 5 g Destillat, hauptsächlich formaldehydhaltiges Wasser neben wenigen Ölträpfchen.

Bei der Destillation des Harzrückstands unter 2 mm destillierten 4.9 g zwischen 140° und 160° über. Auch beim Erwärmen bis 250° destillierte nichts mehr über; es trat dann Zersetzung ein. Das gesamte Destillat wurde in Lauge gelöst (starke Gelbfärbung) und diese Lösung mit einem Überschuß von salzaurem Hydroxylamin in der Wärme behandelt. Das dabei ausgefällte Oxigemisch wurde gewaschen und getrocknet und ließ sich in 2.9 g in warmem Petroläther lösliche und 2.1 g darin unlösliche Anteile trennen.

4-Diisobutyl-phenol-2,6-dialdoxim: Der in Petroläther nicht lösliche Anteil schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 168° und war nach der Analyse das Dioxim von VI.

3.980 mg Sbst.: 9.62 mg CO₂, 3.01 mg H₂O. — 3.615 mg Sbst.: 0.3160 ccm N (23°, 716 mm).

C₁₆H₂₄O₃N₂ (292). Ber. C 65.74, H 8.47, N 9.58. Gef. C 65.89, H 8.46, N 9.49.

2-Oxy-3-methyl-5-diisobutyl-benzaldoxim: Das in Petroläther lösliche Oxim wurde aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert. Auch nach mehrfacher Reinigung schmolz es nicht ganz einheitlich zwischen 123° und 126°. Nach der Analyse lag das Monoxim von IV vor, das wahrscheinlich noch geringe Mengen des Dioxims von VI enthielt.

4.105 mg Sbst.: 10.89 mg CO₂, 3.48 mg H₂O. — 4.595 mg Sbst.: 0.2327 ccm N (24.5°, 719 mm).

C₁₆H₂₅O₂N (263). Ber. C 72.96, H 9.57, N 5.32. Gef. C 72.35, H 9.48, N 5.49.

Die Mutterlauge dieses Oxims wurde eingedampft und bei 1 mm destilliert. Dabei ging alles zwischen 150° und 160° über, erstarrte nach einiger Zeit krystallin und erwies sich ebenfalls als das Monoxim von IV; ein niedriger siedender Stoff wurde nicht beobachtet.

Aldehydgruppen-Bestimmung im Harzrückstand. Das nach der Destillation der Verharzungsprodukte hinterbliebene braunschwarze Harz (60.6 g) war in Äther, Kohlenwasserstoffen und Estern löslich, dagegen in Alkohol unlöslich. Es hatte ein Durchschnitts-Mol.-Gew. von 2000.

0.5766, 0.8706 g Sbst. in 18.949 g Benzol: Δ = 0.070°, 0.124°. — 1.0938, 1.6986 g Sbst. in 18.947 g Benzol: Δ = 0.146°, 0.261°.

Gef. Mol.-Gew. 2203, 1875, 2001, 1739; Mittelwert: 1955.

¹²⁾ Ind. engin. Chem., ind. Edit. **30**, 1272 [1938].

Nach der Oximierung des Harzes nach den beiden oben beschriebenen Verfahren ergaben sich folgende N-Gehalte nach Kjeldahl:

0.500, 0.400, 0.400 g Sbst.: 5.0, 3.00, 3.12 ccm n_{10} -NaOH. Gef. N 1.4, 1.05, 1.09.

2-Oxy-3-methyl-5-*tert.*-butyl-benzaldehyd (III) aus 2-Oxy-3-methyl-5-*tert.*-butyl-benzylalkohol (VIII).

Nach den angegebenen Patenten⁷⁾ wurden 8 g von VIII⁸⁾ in 37 g 10-proz. Natronlauge gelöst und mit 10 g *m*-nitro-benzolsulfonsauren Natrium 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Neutralisieren wurden durch Wasserdampfdestillation 3 g III abdestilliert, die nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol blaßgelbliche Plättchen vom Schmp. 44—45° darstellten.

4.290 mg Sbst.: 11.79 mg CO₂, 3.19 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₂ (192). Ber. C 74.96, H 8.39. Gef. C 74.95, H 8.30.

Semicarbazone: Das in üblicher Weise aus diesem Aldehyd dargestellte Semicarbazone erwies sich in Eigenschaften und Mischschmelzpunkten als identisch mit demjenigen des Monoaldehyds aus der Härtung von VIII⁸⁾, von dimerem 3-Methyl-5-*tert.*-butyl-chinon-(2)-methid¹³⁾ und vom Di-alkohol I.

Versuch zur Oximierung des Härtungsrückstandes von *o*-Oxy-mesitylalkohol.

Das bei der Destillation der Härtungsprodukte von *o*-Oxy-mesitylalkohol⁹⁾ zurückgebliebene Harz erwies sich als aldehydfrei. Es ergab beim Behandeln mit Hydroxylamin nach beiden oben angegebenen Arbeitsweisen ein stickstofffreies Harz.

Oximierung der Härtungsrückstände von *p*-Kresoldialkohol.

Je 5 g *p*-Kresoldialkohol wurden in flachen Schälchen im Trockenschrank 30 Min. bei Temperaturen zwischen 155° und 230° gehärtet und sehr fein pulverisiert. Je 2 g dieser Proben wurden in der oben geschilderten Weise durch Kochen mit methylalkohol. Lauge und Hydroxylamin behandelt. Die erhaltenen oximierte Harze wurden zur Entfernung von leicht festgehaltenen Resten Hydroxylamin mit sehr schwach angesäuertem Wasser mehrfach ausgekocht. Nach dem Trocknen der Proben bei 110° im Trockenschrank wurde der N-Gehalt nach Kjeldahl bestimmt:

Härtungstemperatur 155°:	0.400, 0.392 g Sbst.: 2.88, 2.28 ccm n_{10} -NaOH.
" 170°:	0.400, 0.300 g Sbst.: 3.68, 3.02 ccm n_{10} -NaOH.
" 180°:	0.400, 0.400 g Sbst.: 6.88, 6.80 ccm n_{10} -NaOH.
" 190°:	0.400, 0.400 g Sbst.: 5.92, 6.25 ccm n_{10} -NaOH.
" 200°:	0.400, 0.400 g Sbst.: 6.18, 6.32 ccm n_{10} -NaOH.
" 210°:	0.400, 0.400 g Sbst.: 6.78, 6.82 ccm n_{10} -NaOH.
" 220°:	0.400, 0.400 g Sbst.: 5.80, 6.45 ccm n_{10} -NaOH.
" 230°:	0.400, 0.400 g Sbst.: 5.58, 6.07 ccm n_{10} -NaOH.

Die gefundenen Werte für N sind in die Tafel auf Seite 325 aufgenommen.

¹³⁾ B. 75, 112 [1942].