

eingedampft und der Rückstand (560 mg) zweimal aus Essigester-Hexan umkristallisiert. Zur Analyse sublimierte man im Hochvakuum bei 160°. Smp. 195—197° (im Vakuumröhren).

Der Oxymethylen-D-homo-oestron-methyläther gibt in alkoholischer Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine rotviolette Färbung.

3,608 mg Subst. gaben 10,194 mg CO<sub>2</sub> und 2,553 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>      Ber. C 77,27    H 8,03%

Gef. „, 77,10 „, 7,92%

Die Analysen sind in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

### XXX. Über Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte

von A. Gams, G. Widmer und W. Fisch.

(31. X. 41.)

#### A. Allgemeines.

##### 1. Einleitung.

Die Mehrzahl der Kunststoffe gehört ihrer Entstehung nach den beiden grossen Gruppen der Kondensations- und Polymerisationsprodukte an. Zu der Gruppe der Kondensationsprodukte gehören einerseits Kunststoffe aus härtbaren und anderseits solche aus nicht härtbaren Polykondensaten. Alle härtbaren Kunstharze besitzen die Eigenschaft, durch Nachkondensation bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur aus dem anfangs löslichen in den unlöslichen Endzustand überzugehen. Dieser Vorgang („Härten“) kann durch Zusatz geeigneter Katalysatoren sehr stark beschleunigt werden. Die wichtigsten Vertreter dieser härtbaren Kunstharze sind die Phenol- (Kressol-) und die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Beide haben seit vielen Jahren in der Technik die mannigfachste Anwendung gefunden.

In den letzten Jahren sind nun in der Gruppe der härtbaren Polykondensate neue Kunststoffe bekannt geworden, die zufolge ihrer wertvollen Eigenschaften (helle Farbe, Lichtbeständigkeit, hohe Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, gesteigertes Härtungsvermögen und hohe Temperaturbeständigkeit) einen weiteren Fortschritt in der Kunststofftechnik bedeuten. Wie die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, gehören diese neuen Kunststoffe ebenfalls in die Klasse der stickstoffhaltigen Kunstharze.

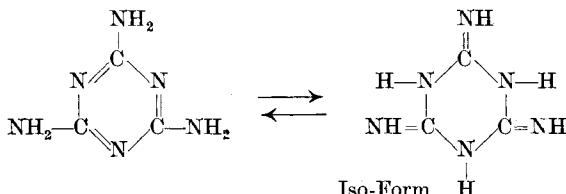
Zum Unterschied von den ersteren, die freie Aminogruppen in offener Kette enthalten, liegen den neuen Kunststoffen Aminoverbindungen heterocyclischer Ringsysteme der Azin- oder Azolreihe zu Grunde. Aus dieser neuen Klasse haben nur die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die sog. Melaminharze, technische Bedeutung erhalten. Die zur Bildung dieser neuen Harze führende Kondensation von Melamin und Formaldehyd wurde vor einigen Jahren von verschiedenen Stellen unabhängig voneinander und beinahe gleichzeitig aufgefunden<sup>1)</sup><sup>2)</sup>. Insbesondere hat die *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel sowohl für die Herstellung des Melamins selbst als auch für die Ausarbeitung technisch wertvoller Melamin-Kondensationsprodukte sich frühzeitig eine führende Stellung zu sichern gewusst.

## 2. Melamin und dessen Darstellung.

Melamin ist der am meisten gebräuchliche Name für 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin. Es ist 1834 von *Liebig*<sup>3)</sup> entdeckt und beschrieben worden. Verschiedene Forscher haben in der Folge die Herstellung und Eigenschaften dieser interessanten Verbindung weiter untersucht.

Ausser der bekannten älteren Literatur liegen auch neuere Arbeiten vor<sup>4)</sup><sup>5)</sup>, die sich insbesondere mit Krystallform und Gitterfeinbau des Melamins befassen.

Dem Melamin kommt folgende Formel zu:



Melamin krystallisiert aus Wasser in farblosen monoklinen Prismen. Seine Löslichkeit in Wasser ist gering, in kaltem Wasser 1 : 300, in siedendem Wasser 1 : 30. In den gewöhnlichen organischen Solventien ist es praktisch unlöslich, auch in flüssigem Ammoniak nur wenig löslich. Es schmilzt bei 354° unter Zersetzung und lässt sich sublimieren. Gegenüber Säuren erweist es sich als schwache Base und bildet damit stabile Verbindungen. Besonders bekannt sind die in Wasser schwer löslichen Salze der anorganischen Säuren sowie die komplexen Platin- und Silberverbindungen.

<sup>1)</sup> Henkel & Cie., D.R.P. 647303 (1935).

<sup>2)</sup> Ges. f. Chem. Ind. in Basel, Schwz. P. 193630 (1935); F.P. 811804 (1936).

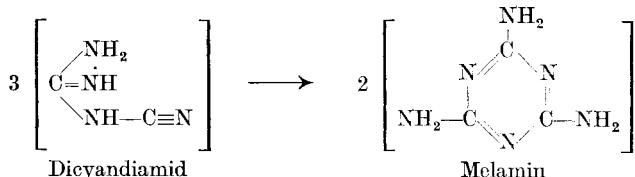
<sup>3)</sup> Liebig, A. 10, 48 (1834).

<sup>4)</sup> Rochow, Ind. Eng. Chem. 32, 1187/88 (1940).

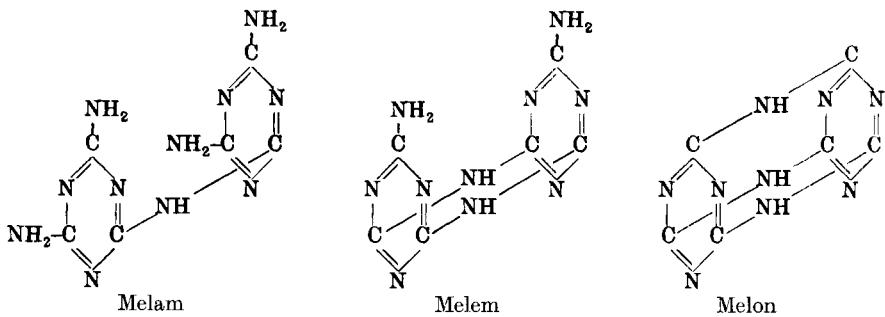
<sup>5)</sup> Hughes, Am. Soc. 63, 1737/52 (1941).

Wie eingangs erwähnt, wurde Melamin erstmals von Liebig<sup>1)</sup> in geringer Menge unter den beim Erhitzen von Ammoniumrhodanid entstehenden Zersetzungprodukten aufgefunden. Von A. W. Hoffmann<sup>2)</sup> wurde es durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit wässrigem Ammoniak als das Amid der Cyanursäure erhalten. Nach Drechsel<sup>3)</sup> entsteht es beim Erhitzen von Cyanamid bzw. Dicyandiamid.

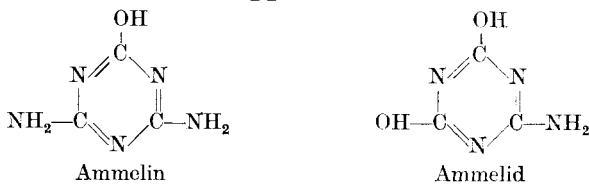
Technisch wohl der wichtigste Weg zur Herstellung von Melamin ist der durch Erhitzen von Dicyandiamid in Gegenwart von Verdünnungsmitteln.



Hier haben insbesondere *Stolle* und *Krauch*<sup>4)</sup>, *Davis*<sup>5)</sup> und *Ostrogovich*<sup>6)</sup> den Weg gewiesen. Je nachdem man unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, mit wässrigem oder wasserfreiem Ammoniak als Verdünnungsmittel arbeitet, erhält man Melamin in höherer oder niedrigerer Ausbeute, neben mehr oder weniger grossen Mengen von Nebenprodukten, wie z. B. Melam, Melem und Melon, durch Abspaltung von einem oder mehreren Molekülen Ammoniak aus 2 Molekülen Melamin:



oder bei Anwesenheit von Wasser durch Ersatz von einer oder zwei Aminogruppen durch OH-Gruppen: Ammeliin und Ammelid.



<sup>1)</sup> Liebig, A. 10, 48 (1834).

<sup>2)</sup> Hofmann, B. 18, 2758 (1885).

<sup>3)</sup> *Drechsel*, J. pr. [2] 13, 331 (1876).

<sup>4)</sup> Stollé und Krauch, B. 46, 2337 (1913).

<sup>5)</sup> Davis, Am. Soc. **43**, 2233 (1921).

<sup>6)</sup> Ostrogovich, G. **60**, 648 (1930).

Um den neuen Kunststoffen auf Melaminharz-Basis mit ihren vorzüglichen Eigenschaften die Möglichkeit der allseitigen Verwendung in der Technik zu verschaffen, galt es in erster Linie Verfahren auszubauen, die es gestatten, die Grundsubstanz — das Melamin — auf einfachem und wirtschaftlichem Wege herzustellen. Durch zielbewusste Arbeit ist es der chemischen Industrie gelungen, diese Frage restlos zu lösen<sup>1)</sup>. Melamin aus Dicyandiamid — das bekanntlich ohne Schwierigkeit durch Zersetzen von Kalkstickstoff erhalten werden kann — hergestellt, ist heute eine leicht zugängliche Substanz.

### 3. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Wie bereits erwähnt, kann das Melamin als das Triamid der Cyanursäure aufgefasst werden, und dementsprechend war auch, in Analogie zu dem Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, dem Dimethylol-harnstoff, ein Trimethylol-melamin zu erwarten. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bis zu 6 Molekülen Formaldehyd in die Melaminmolekel eintreten können und dass dabei zuerst das stabilste und am leichtesten zu isolierende Hexamethylol-melamin gebildet wird<sup>2)</sup>.

Sämtliche Methylolverbindungen gehen leicht unter Wasser- und Formaldehydabspaltung in Harze über.

Hexamethylol-melamin kann durch kurzes Kochen mit neutraler oder leicht alkalischer Formaldehydlösung hergestellt werden. (Über seine übrigen Eigenschaften siehe Abschnitt B.)

Trimethylol-melamin ist weniger beständig und hat deshalb keinen bestimmten Schmelzpunkt. Durch Kondensation von Melamin in neutraler oder leicht alkalischer Formaldehydlösung während ca. 15 Stunden wurde ein Produkt mit 2 Mol Krystallwasser erhalten<sup>3)</sup>.

Die Weiterreaktion der Methylol-melamine ist ausserordentlich stark von den  $p_H$ -Verhältnissen abhängig und ihre Empfindlichkeit gegenüber geringen Veränderungen der Acidität bzw. Alkalinität ist bei weitem grösser als die der Methylol-harnstoffe.

Am stabilsten sind die Methylol-melamine bei etwa  $p_H = 8—9$ . In neutraler und besonders in saurer Lösung schreitet die Verharzung rasch weiter fort, was sich zuerst darin äussert, dass aus den Reaktionslösungen die Methylolverbindungen beim Abkühlen nicht mehr auskrystallisieren, sondern die hydrophilen Lösungen mit Wasser und Alkohol verdünbar bleiben. Bei weiterem Fortschreiten der Verharzung werden die Lösungen durch Alkohol gefällt. In einem noch späteren Kondensationsstadium nehmen sie hydrophoben Charakter an und die Lösungen scheiden sich, vorerst beim Abkühlen, bei

<sup>1)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, D.R.P. 689 444 (1935). Weitere Literatur siehe P. P. McClellan, *Ind. Eng. Chem.* **32**, 1181 (1940).

<sup>2)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, Schwz. P. 197486 (1935).

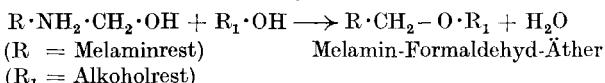
<sup>3)</sup> Hodgins, Hovey usw., *Ind. Eng. Chem.* **33**, 771 (1941).

Weiterkondensation schon in der Wärme, in 2 Schichten. Bei noch längerer Reaktion gehen die Harze schliesslich über eine gummiartige „B“-Phase in die gehärteten, unlöslichen Endprodukte, die „C“-Phase über.

Je nach Verwendungszweck kann man die Reaktion in jeder beliebigen Stufe unterbrechen und das Kondensationsprodukt durch Eindampfen, Abfiltrieren, Dekantieren usw. gewinnen<sup>1)</sup><sup>2)</sup>.

Die gehärteten Produkte stellen offenbar, wie die Phenol- und Harnstoff-Harze, dreidimensionale Gebilde dar. Von den beiden möglichen Bindungsarten<sup>3)</sup><sup>4)</sup>, der Äther-Bindung, welche durch Wasseraustritt, und der Methylen-Bindung, welche durch Formaldehyd- und Wasseraustritt möglich sind, scheint die erstere, wenn man die quantitativen Verhältnisse berücksichtigt, begünstigt zu sein (siehe Abschnitt B).

Statt Melamin und Formaldehyd in wässriger Lösung aufeinander einwirken zu lassen, kann die Harzbildung auch in alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Dabei gelingt es nicht nur, harzartige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösliche Produkte<sup>5)</sup><sup>6)</sup>, sondern auch krystallisierte Verbindungen (siehe Abschnitt B) herzustellen, deren Analyse zeigt, dass hier die verätherten Harze bzw. Methylolverbindungen des Melamins vorliegen müssen.



Auch hier ist es gelungen, bis zu 6 Mol eines niedrigen Alkoholes pro Mol Melamin einzuführen. Diese Verätherung kann nicht nur in der Wärme, sondern auch in Gegenwart von grösseren Mengen Säure bei Zimmertemperatur vorgenommen werden<sup>7).</sup>

Die Melamin-Formaldehyd-Äther-Harze haben in Herstellung und Eigenschaften mit den seit Jahren mit Erfolg in die Lacktechnik eingeführten Harnstoff-Formaldehyd-Äther-Harzen vieles gemeinsam. Wie dort, können mit den niederen, leicht wasserlöslichen Alkoholen und Polylalkoholen wasser- und alkohollösliche Produkte erzielt werden, während bei Verwendung von höheren Alkoholen Lackharze erzeugt werden, welche nicht nur in Alkoholen und Estern, sondern auch in Benzol und Benzin löslich sind. Solche benzinslösliche Melamin-Formaldehyd-Äther-Harze können bei vollständiger Verätherung auch mit niederen Alkoholen erhalten werden (siehe

<sup>1)</sup> Henkel & Cie., D.R.P. 647303 (1935).

<sup>2)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, Schwz.P. 193630 (1935); F.P. 811804 (1936).

<sup>3)</sup> Hodgins, Hovey usw., Ind. Eng. Chem. **33**, 771 (1941).

<sup>4)</sup> Köhler, Kunststoff-Technik 11, 1-4 (1941).

<sup>5)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, F.P. 811804 (1936).

<sup>6)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, Schwz.P. 202548 (1936).

<sup>7)</sup> Ges. f. Chem. Ind. in Basel, F.P. 887109 (1940).

Abschnitt B). Die Härtung aller dieser Lackharze erfolgt unter Anwendung von Wärme, vorzugsweise in Gegenwart saurer Katalysatoren. Dabei geht ihre Löslichkeit verloren und es bilden sich völlig unlösliche Produkte (Filme). Von besonderer Wichtigkeit bei dieser Verätherungsreaktion ist der Umstand, dass sie sehr allgemeiner Anwendung fähig ist und gestattet, praktisch fast jede Substanz, die eine Alkoholgruppe besitzt, in die Molekel eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes einzuführen.

#### 4. Anwendungen der Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Eine der ersten Anwendungen fanden die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte auf dem Gebiete der Pressmassen<sup>1)2)</sup>. Die Melaminharz-Pressmassen zeichnen sich gegenüber den Harnstoffharz-Pressmassen durch grössere Temperaturbeständigkeit und raschere Härtbarkeit aus. Sie stellen also hinsichtlich ihrer Eigenschaften eine Kombination der wärmeunempfindlichen Phenolharz-Pressmassen mit den hellfarbigen, relativ wärmeempfindlichen Harnstoffharz-Pressmassen dar.

Anwendungsgebiete der Melaminharz-Pressmassen<sup>3)4)5)6)</sup> sind: Elektrotechnik, Hauswirtschaftsgegenstände, insbesondere Ess- und Trinkgeschirr, sanitäre Teile. Gegenstände daraus sind geruch- und geschmackfrei, heisswasserbeständig und von höchster Lichtecheinheit.

Eine äusserst wichtige Anwendung haben die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte auf dem Gebiete der Holzverleimung erlangt. Im Gegensatz zu den mit Harnstoffharz hergestellten Verleimungen, die gegen heisses Wasser nicht beständig sind, liefern die Melaminharze ohne weiteres kochfeste Verleimungen, die man tagelang auskochen kann<sup>7)8)</sup>.

Weitere interessante Anwendungen haben die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte auf dem Textilgebiet gefunden: Knitterfestmachen der Gewebe, waschechte Appreturen, Verhinderung des Eingehens der Gewebe, Herstellung wasserabstossender

<sup>1)</sup> Henkel & Cie., D.R.P. 647303 (1935).

<sup>2)</sup> Ges. f. Chem. Ind. in Basel, Schwz. P. 197294 (1935).

<sup>3)</sup> Handelsnamen: „Melopas“, Ges. f. Chem. Ind. in Basel; „Ultrapas“, Dynamit A.G. vorm. A. Nobel & Co., Troisdorf; „Melmac Alpha Filled“, Beetle Products Corp., USA.

<sup>4)</sup> Mac Hale, Am. Cyanamid Co., Modern Plast. **18**, July 1941, 39, 92.

<sup>5)</sup> Anonym, Kunststoff-Technik und Kunststoff-Anwendung **9**, 95 (1939).

<sup>6)</sup> Stäger, Brit. Plast. **11**, 254 (1939); Schweiz. Arch. f. angew. Wissenschaft u. Technik **8**, 3—7 (1939); Kunststoff-Technik und Kunststoff-Anwendung **10**, 65 (1940).

<sup>7)</sup> Als „Melocol M“ der Ges. f. Chem. Ind. in Basel im Handel; als „Pressal“ der Henkel & Cie. im Handel.

<sup>8)</sup> Ges. f. Chem. Ind. in Basel, Schwz. P. 211307 (1935); Schwz. P. 201007 (1936).

Gewebe, Mattieren von Kunstseide, Verbesserung der Anfärbbarkeit und Erzeugung waschechter Färbungen<sup>1)2)3)4)</sup>.

Gehärtete und gefärbte Endkondensationsprodukte können auch als Pigmente verwendet werden<sup>5)6)</sup>.

Ein sehr breites Anwendungsgebiet haben die Melamin-Formaldehyd-Ätherharze als Lackharze gefunden. Besonders sind es die mit Butanol als Alkoholkomponente hergestellten Ätherharze, die als Lackrohstoff entwickelt wurden<sup>7)8)9)10)11)</sup>). Diese Melamin-Lackharze zeichnen sich aus durch rasche Härtbarkeit, die daraus hergestellten Überzüge durch grosse Härte, Abrasions- und Kratzfestigkeit sowie hohe Wärmebeständigkeit und gutes Haftvermögen auf der Unterlage. Melamin-Lackharze lassen sich auch in Kombination mit Nitrocellulose, Acetylcellulose oder Alkydharzen als luft- oder ofentrocknende Lacke verarbeiten<sup>12)</sup>. Erwähnenswert sind auch die gemischten Ester-Äther-Harze, bei welchen auf Polyalkohole in beliebiger Reihenfolge höhere Fettsäuren, Polycarbonäsuren und Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte einwirken gelassen werden<sup>13)14)</sup>. Interessante Lackprodukte entstehen ferner durch Verschmelzung von Melamin-Formaldehyd-Ätherharzen mit fetten Ölen<sup>15)</sup>.

Die vorstehend besprochenen vielseitigen Reaktionsmöglichkeiten des Melamins haben bereits zu einer ausgedehnten Anwendung der Melaminharze auf den verschiedensten Gebieten der Technik geführt. Es darf angenommen werden, dass zukünftige vertiefte Forschungstätigkeit weitere Verwendungsgebiete für diese interessante und sehr variationsfähige Klasse von Kunsthären aufdecken wird.

## B. Untersuchung einiger Melamin-Kondensationsprodukte.

### a) Beispiele von Verharzungsreaktionen.

Im Folgenden wird der Verlauf einer Kondensation von Melamin mit Formaldehyd genauer beschrieben und aus den Analysenresul-

<sup>1)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, Schwz. P. 197255 (1935); Schwz. P. 197254 (1935); E.P. 466015 (1935).

<sup>2)</sup> *I.G. Farbenind. A.G.*, E.P. 458877 (1935); D.R.P. 702449 (1935).

<sup>3)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, E.P. 466015 (1935); E.P. 477841 (1936).

<sup>4)</sup> Als „Präparat E 278“ der *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel im Handel.

<sup>5)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, Schwz. P. 196354 (1936); E.P. 468677 (1937).

<sup>6)</sup> Anonym, Farbenchemiker **9**, 416, 423 (1938).

<sup>7)</sup> *Hodgins, Hovey usw.*, Ind. Eng. Chem. **33**, 771 (1941).

<sup>8)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, Schwz. P. 198970 (1935); E.P. 466096 (1935).

<sup>9)</sup> „Lackharz M 96“ und „M 97“ der *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel; „Superbeckamine Nr. 3500“ der *Reichhold Chemical Inc.*, Detroit; „Maprenal“ der *I.G. Farbenind. A.G.*

<sup>10)</sup> *Hodgins usw.*, Paint, Oil and Chem. Rev. **103**, 10—13 (June 1941).

<sup>11)</sup> *Sanderson*, Paint, Oil and Chem. Rev. **102**, 7 (April 1940).

<sup>12)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, Schwz. P. 211306 (1936).

<sup>13)</sup> *Ges. f. Chem. Ind.* in Basel, F.P. 867065 (1940).

<sup>14)</sup> *Am. Cyanamid Co.*, E.P. 533998 (1939).

<sup>15)</sup> *Am. Cyanamid Co.*, E.P. 534326 (1939).

taten einzelner Proben versucht, einen Einblick in den Chemismus der Harzbildung zu gewinnen.

335 g Formaldehyd 30-proz. (3,35 Mol) werden mit Natriumhydroxydlösung auf ein  $p_{\text{H}}$  von ca. 8,5 gestellt und dann unter Rückflusskühlung auf  $70^{\circ}$  erwärmt. Es erfolgt unter Rühren ein Zusatz von 126 g Melamin (1 Mol), das sich innerhalb von 2 Minuten klar auflöst. (Probeentnahme A.) Die Kondensation wird nun bei  $80^{\circ}$  weitergeführt, und es werden nach 1, 3, 6,  $7 \frac{1}{2}$  Stunden die Proben B—E entnommen. Die Proben A und B lassen sich mit beliebigen Mengen Wasser klar verdünnen. Beim Kühlen und Stehenlassen bildet sich rasch eine pastenförmige Ausscheidung. Die Probe C ist in gekühltem Zustand nicht mehr in beliebigen Mengen Wasser löslich. Ein Volumteil der Probe mit 5 Volumteilen Wasser bei  $20^{\circ}$  verdünnt ergibt eine Trübung. Dagegen ist die Beständigkeit der unverdünnten Probe gestiegen. Es dauert nun mindestens 24 Stunden, bis sich darin eine Ausscheidung bildet. Im Weiterverlauf der Kondensation nimmt die Wasserverträglichkeit immer mehr ab. Nach  $4 \frac{1}{2}$  Stunden ist sie so weit gesunken, dass eine Probe bei  $20^{\circ}$  keinen Wasserzusatz mehr verträgt, ohne eine Harzausscheidung zu bewirken. Von dieser Stufe an genügt schon das als Lösungsmittel angewendete Wasser, um das Harz zu fällen, d. h. eine Probe scheidet beim Kühlen Harz aus, und die Temperatur, die nötig ist, um dieses Harz in Lösung zu halten, steigt immer mehr. Nach 6 Stunden ist diese Temperatur bei  $78^{\circ}$  angelangt (Probe D). Von diesem Zeitpunkte an erfolgt die Weiterkondensation zweiphasig. Die Masse besteht aus einem zähflüssigen Harz und einer wässrigen Schicht. Nach  $1 \frac{1}{2}$  Stunden (Gesamtdauer  $7 \frac{1}{2}$  Stunden) wird die Kondensation unterbrochen und der Harzphase die Probe E entnommen.

Sämtliche Proben (je ca. 1 g) werden bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet, wenn sie hart sind, pulverisiert und erneut über Phosphorpentoxyd bis zur praktischen Gewichtskonstanz behandelt, was mehrere Tage erfordert. Von jeder Probe wird nun ein Teil analysiert (Tabelle I), während der Rest durch Wärmebehandlung 1 Stunde bei  $90^{\circ}$  und hierauf 1 Stunde bei  $130^{\circ}$  gehärtet wird. Es entstehen dabei die Proben A<sub>1</sub>—E<sub>1</sub>, die ebenfalls analysiert werden (Tabelle II).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Melamin mit verschiedenen Mengen Formaldehyd ( $p_{\text{H}}$  ca. 8), nämlich 2, 3, 4 und 6 Mol kondensiert, bis eine Probe in der Kälte mit der gleichen Menge Wasser eine Harzfällung gibt. Die erhaltenen Harzlösungen wurden dann in dünner Schicht (ca. 1 mm) 20 Stunden bei  $120^{\circ}$  gehärtet und die so gewonnenen klaren, harten Harze analysiert. In der Tabelle III sind die Ergebnisse zusammengestellt.

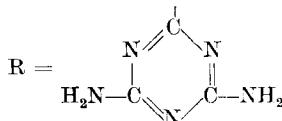
## Harzaufbau und Analysenzahlen.

*R. Köhler*<sup>1)</sup> bestimmt die Bindungsverhältnisse eines durch langes Erhitzen auf 180° gehärteten Trimethylol-melamins. Bei dieser Behandlung wurden 1,1 Mol Wasser und 0,4 Mol Formaldehyd abgespalten. *Köhler* schliesst daraus, dass nahezu alle Methylolgruppen miteinander reagierten und dass, je nachdem ob Wasser oder Formaldehyd abgespalten wurde, Äther- oder Methylenbrücken entstanden sein sollen. In einem Schema wird der Aufbau eines gehärteten Harzes dargestellt, indem gemäss obigem Abspaltungsverhältnis auf 1 Methylenbrücke ungefähr 3 Ätherbrücken fallen. Es erscheint fraglich, ob die von *Köhler* angewandte Berechnungsweise den Kondensationsvorgang zutreffend erfasst, da in Berücksichtigung gezogen werden muss, dass bei der Kondensation von 2 Methylolgruppen zu 1 Methylenbrücke nicht nur 1 Mol Formaldehyd, sondern überdies noch 1 Mol Wasser abgespalten wird.

Das Aufbauschema von *Köhler* wird somit nicht der analytischen Zusammensetzung des Harzes gerecht.

Im Folgenden werden die möglichen Beziehungen zwischen den Analysendaten und den Bindungsverhältnissen diskutiert.

Als Reaktionsmöglichkeiten sind folgende Umsetzungen in Betracht zu ziehen, wobei R stets einen Diaminotriazinrest bedeutet:

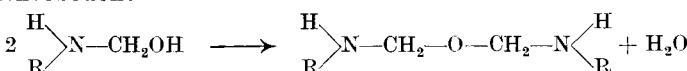


## 1. Methylolbildung:

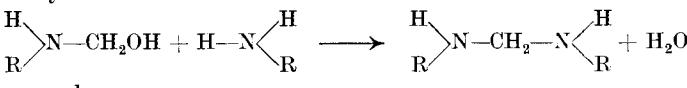


## 2. Reaktionen der Methylolgruppen:

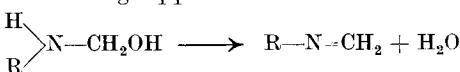
## a) Ätherbrücke



## b) Methylenbrücke



## c) Azomethingruppe



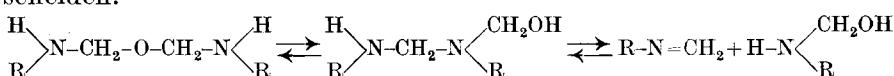
<sup>1)</sup> *Köhler*, Kunststoff-Technik 11, 1—4 (1941).

Die Analysendaten von Kondensationsprodukten gestatten unter der Voraussetzung, dass bei den Umsetzungen das Aminotriazingerüst erhalten bleibt, bis zu einem gewissen Grade einen Einblick in die Bindungsverhältnisse. Die genannte Voraussetzung ist angesichts der hohen Stabilität des Melamins und seiner Alkylderivate, die bis zu 300° beständig sind und nur schwer verseift werden, wenigstens für neutrale Medien wohl zulässig. Auf Grund dieser Annahme wird es möglich, die an das Melamin angelagerten Atomgruppen aus den Analysenzahlen zu bestimmen, indem man die Zahl der Atome in Bezug auf 6 Atome Stickstoff berechnet, z. B.

$$\text{Anzahl der Atome C} = \frac{\% \text{ C} \cdot 14}{\% \text{ N} \cdot 12} \cdot 6$$

Die Zahl C minus 3 gibt die Anzahl der ausserhalb des Melamins liegenden Kohlenstoffatome. Diese Zahl ist identisch mit der Anzahl Mol Formaldehyd, die pro Mol Melamin einkondensiert ist, und wird im Folgenden mit C<sub>F</sub> bezeichnet. Die Sauerstoffatome O<sub>S</sub>, in ähnlicher Weise berechnet, verteilen sich auf Methylolgruppen —CH<sub>2</sub>OH, auf Ätherbrücken —CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>2</sub>—, sowie auf allfällig vorhandenes adsorbiertes Wasser (Krystallwasser). Es ist allerdings nicht möglich, die Aufteilung auf diese drei Gruppen ganz eindeutig vorzunehmen. Die Anzahl der Methylolgruppen kann z. B. durch die Anwesenheit von schwer zu bestimmendem Adsorptionswasser zu hoch gedeutet werden<sup>1)</sup>.

Es ist weiter zu berücksichtigen, dass eine Ätherbrücke eine gleiche Zusammensetzung aufweist wie eine Methylolgruppe plus eine Methylengruppe. Solange noch freie Aminwasserstoffe zur Verfügung stehen, lässt sich bei genügendem Sauerstoffgehalt, auf Grund der Analyse, zwischen den drei folgenden Möglichkeiten nicht unterscheiden.



Wesentlich ist nun aber, dass jede dieser 3 Möglichkeiten ein Grundelement für die Verharzung darstellt, die Äther- und Methylenbrücken als Verknüpfungsstellen, die Azomethingruppe (die Doppelbindung bildet mit den Doppelbindungen des Triazinringes eine konjugierte Reihe) eventuell als Polymerisationselement. Es ist zwar nicht ausgeschlossen, dass die Brücken, statt als Verbindungsstellen zweier Triazinringe aufzutreten, zwei Gruppen ein und desselben Triazinringes miteinander verbinden; diese Möglichkeit wird vorerhand ausser acht gelassen, da, wie im Folgenden gezeigt wird, die Zahl der Verharzungselemente ohnehin sich als sehr knapp erweist.

<sup>1)</sup> Mit dieser Möglichkeit ist besonders in der Reihe A—E (Tab. I) zu rechnen, da bei diesen Produkten die Trocknung bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde, während bei den gehärteten Produkten A<sub>1</sub>—E<sub>1</sub> (Tab. II), die bei 130° behandelt wurden, die Menge des adsorbierten Wassers keine grossen Ausmassen mehr annehmen wird.

Die Anzahl dieser Elemente pro Melaminring errechnet sich aus der Differenz von  $C_F$  (Anzahl einkondensierter Mol Formaldehyd) und  $O_S$  (Anzahl Atome Sauerstoff). Ist  $O_S$  grösser als  $C_F$ , so kann statt der Verharzungselemente nur Anlagerungswasser festgestellt werden. Ist  $O_S$  kleiner als  $C_F$ , jedoch grösser als  $0,5 C_F$ , so lässt sich der Sauerstoff auf Methylolgruppen und Ätherbrücken wie folgt verteilen: Auf eine Methylolgruppe entfallen pro Melaminring ein Atom Kohlenstoff und ein Atom Sauerstoff, während bei einer Ätherbrücke, die zwei Melaminringe miteinander verbindet, pro Melamin nur eine halbe Brücke, nämlich 1 Atom Kohlenstoff und  $\frac{1}{2}$  Atom Sauerstoff entfällt. Die Anzahl solcher halben Ätherbrücken beträgt somit  $2(C_F - O_S)$  und die Anzahl Methylolgruppen  $C_F - 2(C_F - O_S) = 2 O_S - C_F$ .

Wie schon erwähnt, kann bei freien Aminwasserstoffen eine Äthergruppe auch als eine Methylolgruppe plus eine Methylengruppe auftreten. Für ein hochmolekulares Gebilde braucht es pro Melamin nicht nur eine halbe Äther- oder Methylenbrücke oder Azomethingruppe, sondern jeweils eine ganze. Die Zahl der Verharzungselemente pro Melamin wird deshalb durch die Zahl  $C_F - O_S$  angegeben. Diese Zahl gibt die Summe der Äther- und Methylengruppen an, während die Anzahl Methylolgruppen zwischen  $2 O_S - C_F$  und  $O_S$  variieren kann.

Solange nicht auf jeden Triazinring eine Azomethingruppe entfällt, kommt die Polymerisation als Verharzung nicht in Betracht. Stellen die Verharzungselemente Brücken dar, so besteht für verzweigte oder gerade Molekelketten ohne Ringbildung die Beziehung, dass eine Molekel mit  $n$  Gliedern ( $n-1$ ) Brücken erfordert.

### Analyse der ungehärteten Produkte.

Tabelle I.

	A	B	C	D	E
Reaktionsdauer in Stunden . . .	0	1	3	6	7½
Eigenschaften:					
Mit Wasser verdünnbar . . .	1 : ∞	1 : ∞	1 : 5	bei 78° Harzaus-scheidung	2-phasisig
Probe über $P_2O_5$ getrocknet:					
Analyse C in % . . . . .	32,10	33,10	32,97	34,75	34,72
„ H „ „ „ „ . . . . .	5,77	5,82	5,43	5,39	5,26
„ N „ „ „ „ . . . . .	36,68	36,60	36,60	39,23	38,70
„ O „ „ „ „ . . . . .	25,45	24,48	25,00	20,63	21,32
Auf 6 Atome N berechnet:					
$C_F$ . . . . .	3,12	3,33	3,31	3,20	3,28
$O_S$ . . . . .	3,62	3,52	3,58	2,76	2,89
Verharzungselemente . . . . .	—	—	—	0,44	0,39
Methylolgruppen . . . . .	3,12	3,33	3,31	2,32	2,50
Wassergehalt in Mol . . . . .	0,50	0,19	0,27	—	—

In den Tabellen I, II und III werden die Ergebnisse der auf S. 309 erwähnten Versuchsreihen auf Grund obiger Anschauungen ausgewertet. Ausser den aus der Verbrennungsanalyse gewonnenen Prozentgehalten an C, H, N und O (letzterer indirekt) werden die daraus berechneten Atomgruppen  $C_F$ ,  $O_s$ , Verharzungselemente, untere Grenze der Anzahl Methylolgruppen, Wassergehalt in Mol und in Tabelle II die Gliederzahl n angegeben.

### Analyse der gehärteten Produkte.

Tabelle II.

	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>
Rückstand nach dem Härteln in %	87,0	89,3	91,6	92,5	95,5
Analyse:					
C in % . . . . .	34,80	35,38	36,23	36,29	36,42
H „ „ . . . . .	5,30	5,20	5,31	4,97	5,17
N „ „ . . . . .	40,40	40,48	40,26	41,80	40,42
O „ „ . . . . .	19,50	18,94	18,20	16,94	17,99
Auf 6 Atome N berechnet:					
$C_F$ . . . . .	3,03	3,12	3,31	3,08	3,30
$O_s$ . . . . .	2,53	2,46	2,37	2,12	2,34
Verharzungselemente . . . . .	0,50	0,66	0,94	0,96	0,96
Methylolgruppen . . . . .	2,03	1,80	1,43	1,16	1,38
Gliederzahl n . . . . .	2,0	3,0	16	25	25

### Kondensationen bei verschiedenem Formaldehydgehalt.

Tabelle III.

	A	B	C	D
Mol Formaldehyd . . . . .	2	3	4	6
Ausbeute in bezug auf die Ausgangsstoffe in % . . . . .	91,2	90,7	87,5	86,5
Analyse:				
C in % . . . . .	34,9	36,7	37,1	39,88
H „ „ . . . . .	4,8	4,9	5,0	5,08
N „ „ . . . . .	49,5	42,9	38,2	30,86
O „ „ . . . . .	10,8	15,5	19,7	24,18
Auf 6 Atome N berechnet:				
$C_F$ . . . . .	1,94	2,99	3,80	6,06
$O_s$ . . . . .	1,15	1,90	2,70	4,12
Verharzungselemente . . . . .	0,79	1,09	1,10	1,94
Methylolgruppen . . . . .	0,36	0,81	1,60	2,14

### Diskussion der Tabellen.

Aus den Zahlen der Tabelle I ist folgendes zu ersehen. Bei A ist der Formaldehydgehalt  $C_F$  geringer als bei den folgenden Pro-

dukten. Es scheint, dass noch nicht aller Aldehyd gebunden war, so dass ein Teil desselben beim Trocknen verdampfen konnte.

Bei A—C kann noch kein Kondensationswasser festgestellt werden; während A und B im wesentlichen noch die Methylolstufe darstellen (rasche, körnige Ausscheidung mit beliebiger Wasserträchtigkeit), muss bei C auf Grund der Wasserfällbarkeit schon eine Kondensation angenommen werden. Bei D und E geht der Entstehung eines hydrophoben Harzes die Feststellung von Kondensationswasser bzw. von Verharzungselementen parallel. Zur Unregelmässigkeit bei D und E mag in Erinnerung gerufen werden, dass E einem zweiphasigen Gemisch entstammt, von dem nur die Harzphase zur Untersuchung gelangte, während die wässrige Phase, die auch noch erhebliche Mengen Gelöstes enthält, unberücksichtigt blieb.

Bei den gehärteten Produkten der Tabelle II ist in allen Fällen der Verlust von Kondensationswasser festzustellen. Es ist interessant, wie bei gleichen Härtungsbedingungen die Vorbehandlung des Melamin-Formaldehyd-Produktes einen grossen Einfluss ausübt und wie bei zunehmender Kondensationsdauer die Anzahl der Methylolgruppen etwa auf die Hälfte fällt, während diejenige der Verharzungselemente etwa um das Doppelte ansteigt. Dieses Ergebnis gibt einen schönen Hinweis dafür, dass mit steigender Reaktionsdauer die Molekelkomplexe grösser werden. Für die Anfangsglieder der Reihe ist das Ergebnis jedoch unbefriedigend, da hier zu wenig Verharzungselemente bzw. eine zu geringe Gliederzahl n gefunden wird, um das Verhalten dieser Produkte zu erklären. Das der Harzphase entnommene Produkt E scheint den Formaldehyd stärker gebunden zu halten als D, immerhin ist interessant, dass trotz der Verschiedenheit im Formaldehydgehalt die Anzahl der Verharzungselemente sich gleich bleibt.

Bei den Versuchen der Tabelle III sind durchwegs wohlausgebildete Harze und keine Anfangskondensationsprodukte zur Härtung verwendet worden, es können deshalb auch in allen Fällen genügend Verharzungselemente festgestellt werden; bei B, C und D sind sogar Netzbindungen möglich. In diesem Zusammenhang kann das von Köhler beschriebene, bei 180° gehärtete Trimethylol-melamin (vgl. <sup>1)</sup>) zum Vergleich herangezogen werden. Auf Grund der Abspaltung von Formaldehyd und Wasser besitzt es die Kennzahlen C<sub>F</sub> = 2,6 und O<sub>S</sub> = 1,5. Die Zahl der Verharzungselemente beträgt somit ebenfalls 1,1, daneben sind noch 0,4 freie Methylolgruppen vorhanden.

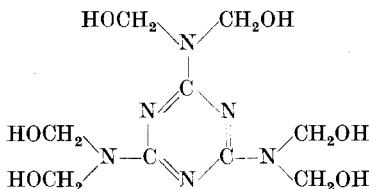
Von besonderem Interesse ist das Ergebnis von D. Gestützt auf den hohen Formaldehydgehalt ist es hier zum erstenmal möglich, die Bindungsverhältnisse eindeutig festzulegen; indem praktisch

<sup>1)</sup> Köhler, Kunststoff-Technik 11, 3 (1941).

keine Methylengruppen zulässig sind, bestehen die Verharzungselemente ausschliesslich aus Äthergruppen. Dieses überraschende Ergebnis macht es wahrscheinlich, dass auch in den anderen untersuchten Produkten die Verharzungselemente zur Hauptsache aus Ätherbrücken bestehen und dass Methylengruppen oder -brücken in den Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten eine untergeordnete Rolle spielen.

Die oben ausgeführten Berechnungen und Diskussionen sollen als vorläufige Versuche gewertet werden, um zu einem Einblick in die Chemie der Melaminharze zu gelangen. Exaktere Aussagen erfordern ein noch sehr erheblich erweitertes Versuchsmaterial.

### b) Hexamethylol-melamin.



Erhitzt man 1 Mol Melamin mit 6 Mol wässriger Formaldehydlösung in schwach alkalischem oder neutralem Medium kurze Zeit, z. B. 10 Minuten auf etwa 90° und lässt hierauf erkalten, so entsteht eine körnige, weisse Ausscheidung. Die gesamte Masse erstarrt zu einem dicken Brei, der z. B. im Vakuum oder im Luftstrom bei 40—50° getrocknet werden kann. Man erhält eine pulverisierbare Substanz von der ungefährigen Zusammensetzung von 6 Mol Formaldehyd, 1 Mol Melamin und 1 Mol Wasser. Der so erhaltene Körper entspricht somit einem Hexamethylol-melamin, das sich auf diese Weise mit 100 % Ausbeute herstellen lässt und das ein sehr wertvolles Zwischenprodukt für die Weiterverarbeitung zu Harzen und Lacken darstellt.

Eine genauere Untersuchung des genannten Produktes zeigt aber, dass es sich nicht um einen einheitlichen Körper handelt und dass es nicht ohne weiteres gelingt, genau 6 Mol Formaldehyd anzuLAGERN, ohne dass gleichzeitig eine Weiterkondensation eintritt.

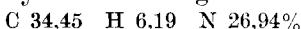
In einer Patentschrift<sup>1)</sup> wurde schon 1935 ein krystallisiertes Hexamethylol-melamin mit 1 Mol Krystallwasser beschrieben. Die Analyse ergab gute Werte für C und H, jedoch etwas zuviel N. Berechnet man auf Grund des Kohlenstoff-Stickstoffverhältnisses den Gehalt an Formaldehyd, so zeigt sich, dass nur 5,75 Mol auf ein Mol Melamin eingetreten sind. Die Wiederholung dieses Versuches, 1 Mol Melamin mit 8 Mol Formaldehyd (pH 8), 10 Minuten auf 90° behandelt und dann mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und

<sup>1)</sup> Ges. f. Chem. Ind. in Basel, Schwz. P. 197486 (1935).

gekühlte, ergibt ein einheitlich in Nadeln krystallisierendes Produkt, das auch nur 5,75 Mol Formaldehyd enthält. Durch Umkristallisieren aus Wasser kommt man zu Nadeln mit einem Formaldehydgehalt von 5,82 Mol. Wird die Lösung statt 10 Minuten bei 90° gleich lange bei 70° behandelt, so erhält man wieder ein in Nadeln anfallendes Produkt, das aber nur 5,35 Mol Formaldehyd enthält. Nach 12minutigem Erhitzen bei 90°, unter Zusatz von 10% Di-natriumhydrogenphosphat, bezogen auf das angewandte Melamin, wurde ein Produkt erhalten, dessen Analyse 6,13 Mol Formaldehyd ergab.

Das beste, innerhalb der Fehlertoleranz genau 6 Mol enthaltende Hexamethylol-melamin wurde erstaunlicherweise beim Versuch, Anfangskondensationsprodukte in stark saurer Lösung zu fassen, gewonnen.

Schüttelt man 1,26 g Melamin mit 20 cm<sup>3</sup> 30-proz. Formaldehyd und 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure kräftig bei Zimmertemperatur, so entsteht nach 3—4 Stunden eine klare Lösung. Wird diese hierauf alkalisch gestellt, so bildet sich nach einiger Zeit eine nadelförmige krystalline Fällung. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man schöne Nadeln, welche nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd folgende Analysenzahlen ergeben:



Auf 6 Atome N umgerechnet ergibt dies auf 1 Mol Melamin 5,96 Mol Formaldehyd und 0,3 Mol Wasser. Eine Kontrolle dieses Ergebnisses zeigte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von etwa 1 Mol Säure überraschend gering ist, durch rasches Lösen von äquimolaren Mengen Melamin und Salzsäure in 6—20 Mol Formaldehyd in der Wärme und durch sofortiges Kühlen lässt sich ein grosser Teil des Melamins in Form des dabei sich ausscheidenden krystallisierten Hydrochlorids unverändert wieder gewinnen.

Bei einem schön krystallisierten Hexamethylol-melamin ist es kaum mehr möglich, einen Schmelzpunkt zu bestimmen, da die Schmelztemperatur über diejenige der Zersetzungstemperatur ansteigt. Ein Schmelzen unter Zersetzung lässt sich nur feststellen, wenn man die Probe sehr rasch auf eine hohe Temperatur bringt, z. B. durch Eintauchen eines Schmelzpunkttröhrchens in auf 250° aufgeheiztes Öl. Bei weniger einheitlichen Produkten, beispielsweise den oben erwähnten technischen Erzeugnissen, lassen sich Schmelzpunkte zwischen 140—170° feststellen.

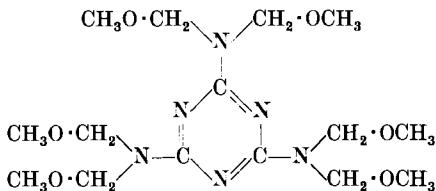
Das Hexamethylol-melamin ist sehr wärmeempfindlich. Erhitzt man z. B. eine Probe während 1 Stunde auf 90°, so erleidet sie eine Gewichtsabnahme von 12%; lässt man noch eine weitere Wärmebehandlung von 1½ Stunden bei 130° nachfolgen, so beträgt die gesamte Gewichtsabnahme 41%. Eine Probe, 20 Stunden auf 120° erhitzt, ergibt eine Gewichtsabnahme von 45%. Vergleicht man

dieses Ergebnis mit der Gewichtsabnahme von 13,5 %, die ein bis zur Harzbildung kondensiertes Hexamethylol-melamin (siehe Tabelle III, D) unter gleichen Härtungsbedingungen erleidet, so ergeben sich hierbei überraschend grosse Unterschiede.

Hexamethylol-melamin ist in Alkalien bedeutend besser löslich als in neutralem oder schwach saurem Medium. Eine Lösung in Natronlauge gibt bei vorsichtigem Neutralisieren wieder eine nadelförmige Ausscheidung. Durch Zusatz von Säuren wird die Löslichkeit des Hexamethylol-melamins im Gegensatz zu allen andern, an Formaldehyd ärmeren Methylolverbindungen und nicht gehärteten Harzen nicht erhöht.

### C. Verätherung von Methylolgruppen.

Methylol-melamine und wenig gehärtete Harze geben, mit Alkoholen in Gegenwart von Säuren kondensiert, in organischen Lösungsmitteln lösliche Harze. Methoxylbestimmungen nach *Zeisel* ergaben, dass hiebei eine Verätherung der Methylolgruppe mit dem betreffenden Alkohol erfolgt. Bei Versuchen, auch hier zu niedermolekularen krystallisierbaren Zwischenstufen zu gelangen, konnte aus Hexamethylol-melamin der Hexamethylol-melamin-hexamethyläther in krystallisierter Form gewonnen werden.



Versetzt man bei Zimmertemperatur 3,24 g krystallisiertes Hexamethylol-melamin in Pulverform unter gutem Rühren mit 20 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure, so entsteht nach 1—2 Minuten eine klare Lösung. Nach 8 Minuten wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, filtriert und die Lösung im Vakuum oder im Luftstrom eingedampft. Der meist in schönen Nadeln krystallisierende Rückstand wird z. B. in Benzol aufgenommen, von restlichen Mengen Salz befreit und die erhaltene Lösung wieder eingedampft. Schöne Nadeln, Smp. ca. 46°. Der Krystallmasse ist meist noch ein Harz in ölicher Form beigelegt. Der Anteil dieses Harzes ist abhängig von der Qualität des Hexamethylol-melamins sowie von der Reaktionsdauer. Bei Versuchen, die Masse durch Umkristallisieren zu reinigen, entsteht beim Kühlen stets zuerst eine Ausscheidung in ölicher Form, worauf dann die Krystallisation zu einem Gemisch einsetzt. Durch eventuelles mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther und dann aus Wasser gelangt man zu einem reinen Produkt, das dann bei weiterem Umkristallisieren ohne

die oben erwähnte Bildung von Trübungen direkt zu Krystallen führt. Smp. 55° korr.

$C_{15}H_{30}O_6N_6$	Ber. C 46,15	H 7,69	N 21,54	OCH <sub>3</sub> 47,7%
	Gef. „ 46,27	„ 7,60	„ 21,72	„ 47,7%

Der Hexamethylol-melamin-hexamethyläther ist eine interessante Substanz. Er ist in allen gangbaren Lösungsmitteln gut löslich. Am wenigsten löst er sich in den Extremen der Lösungsmittelreihe, in Wasser und in Petroläther, doch können auch hier bei Zimmertemperatur noch 10- bzw. 20-proz. Lösungen erhalten werden. In Wasser existiert ausserdem bei etwa 40° ein ausgesprochenes Löslichkeitsoptimum (ca. 15-proz.). Oberhalb dieser Temperatur entstehen sofort Trübungen und bei weiterem Erwärmen scheidet sich ein Öl aus, das sich beim Kühlen auf 40° wieder löst und unterhalb 40° auskristallisiert.

Die Wärmebeständigkeit ist im Verhältnis zum Hexamethylolmelamin eine hervorragende. Nach 3-stündigem Erhitzen auf 160° erhält man beim Abkühlen wieder die nadelförmigen Krystalle. Im Hochvakuum unter 0,02—0,03 mm Druck destilliert praktisch die gesamte Menge (ca. 1 g) bei etwa 180° über. Das Destillat erstarrt und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Ausgangsprodukt. Die Analyse gibt jedoch kein eindeutiges Resultat, so dass dieser Vorgang noch genauer verfolgt werden muss. Destilliert man am Wasserstrahlvakuum, so geht bei ca. 234° etwa die Hälfte über, und der Rest bildet ein Harz (Ölbad am Schlusse 280°), das in Wasser und in Petroläther nicht löslich ist, sich aber leicht in Alkohol und Benzol löst. Die Analyse ergibt immer noch etwas mehr als 4 Methoxylgruppen auf 6 Atome Stickstoff.

### Umäthern.

Die Methoxygruppen des Hexamethyläthers werden, besonders in Gegenwart von Säuren, leicht gegen andere Alkoholgruppen umgetauscht. Erhitzt man z. B. 1 g der Substanz (ca. 0,004 Mol) mit 5 cm<sup>3</sup> Butanol und 0,0004 Mol konz. Salzsäure 2 Stunden auf 60°, so erhält man nach dem Neutralisieren und Eindampfen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz ein öliges Produkt mit einem Gewicht von 1,39 g, das mit Petroläther in jedem Verhältnis klar mischbar ist. Macht man den gleichen Versuch mit Methylalkohol, so erhält man 0,99 g unveränderten, schön krystallisierten Hexamethyläther zurück. In neutraler Lösung geht die Umätherung bedeutend langsamer. 1 g Hexamethyläther, 6 Stunden mit 10 cm<sup>3</sup> Butanol im Sieden gehalten, hinterlässt nach dem Eindampfen bei 40° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz ein klares Öl vom Gewicht 1,18 g. Auch diese Masse ist mit Petroläther beliebig mischbar. Die Umätherung lässt sich auch mit höheren Alkoholen, z. B. Stearylalkohol, durch-

führen; die Umsetzungsgeschwindigkeit wird hierbei allerdings reduziert.

### Hexamethylol-melamin-hexaäthyläther.

Diese Verbindung lässt sich in ähnlicher Weise herstellen wie der Methyläther. Der Anteil der harzigen Bestandteile ist gegenüber dem Methyläther noch erhöht und die Reinigung noch schwieriger. Das Äthoxylprodukt ist in Petroläther besser und in Wasser schlechter löslich als das Methoxylprodukt. Auch hier ist die Löslichkeit in heissem Wasser geringer als in kaltem.

$C_{21}H_{42}O_6N_5$ (noch nicht rein)	Ber. C 53,2	H 8,86	N 17,73	$OC_2H_5$ 57,0%
	Gef. „	53,45	„	8,43 „ 17,85 „ 28,2%

Es ist auffallend, dass bei der Äthoxylbestimmung nach *Zeisel* nur die Hälfte der berechneten Menge herauskommt.

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft  
für Chemische Industrie in Basel,  
Kunststoff-Abteilung.

---

### XXXI. Coumingidin, ein neues krystallisiertes Alkaloid aus *Erythrophleum Couminga*

von E. Schlittler.

(31. X. 41.)

Über eine krystallisierte Base aus *Erythrophleum Couminga* hat zum erstenmal *Laborde*<sup>1)</sup> berichtet. Im Jahre 1938 haben wir aus der gleichen Pflanze ein krystallisiertes Alkaloid isoliert, von dem wir annahmen, dass es identisch sei mit der damals eben aufgefundenen Coumingabase *Coumingin*, über die ihr Entdecker *Dalma*<sup>2)</sup> im Mai 1938 am Chemikerkongress in Rom vortrug. Dies war naheliegend, denn Bruttoformel und Schmelzpunkt waren beinahe identisch und andere Vergleichszahlen lagen damals nicht vor. Anlässlich der Publikation ihrer Mitteilung IV über *Erythrophleum-Alkaloide*<sup>3)</sup> haben uns *Ruzicka* und Mitarbeiter ihr Manuscript zur Verfügung gestellt. Es ergab sich daraus sofort, dass unser Alkaloid nicht identisch sein konnte mit dem von *Dalma* entdeckten *Coumingin*. Bei den *Erythrophleum*-Arten ist die Ausbeute an krystallisierten Basen gewöhnlich nur ein Bruchteil der total vorhandenen Alkalioide und so schien es möglich, dass sich das *Dalma*'sche *Coumingin* infolge

<sup>1)</sup> *M. Laborde*, Ann. Mus. Coll. Marseille [2] 5, 305 (1907).

<sup>2)</sup> *G. Dalma*, Atti X. Congr. Intern. Chim. Roma (Mai 1938).

<sup>3)</sup> *L. Ruzicka, G. Dalma und W. Scott*, Helv. 24, 63 (1941).