

# Kondensation, III. Teil.

## Polykondensationen.

Von

**E. BARONI, Wien.**

Mit 7 Abbildungen.

### Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung .....	Seite
II. Polykondensationen einzelner Stoffe .....	517
1. Chinone .....	519
2. Halogenierte Kohlenwasserstoffe .....	520
III. Polykondensationen zweier Stoffe .....	520
1. Phenole und Formaldehyd .....	520
2. Phenole und andere Aldehyde .....	532
3. Harnstoff und Formaldehyd .....	533
4. Harnstoff und andere Aldehyde .....	539
5. Thioharnstoff und Formaldehyd .....	539
6. Anilin und Formaldehyd .....	539
7. Arylsulfamide und Formaldehyd .....	543
8. Weitere Kondensationen von Aminen oder Amidinen .....	543
9. Makrocyclische Ester .....	544
10. Polyformale cyclischer Natur .....	544
11. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkylhalogenide .....	545

### I. Einleitung.

Die in der organischen Chemie bekannten einfachen Kondensationen dienen als Hilfsmittel zur Synthese vieler wichtiger Stoffe und verlaufen meist ohne besondere Schwierigkeiten. Mit gewissen Einschränkungen kann man diesen Reaktionsvorgang als das Gegenteil von Verseifungsvorgängen ansehen.

Durch den Zusammentritt zweier verschieden gebauter oder auch gleich gebauter Moleküle entstehen unter Abspaltung einer Molekülgruppe, z. B. Wasser, Ammoniak, Chlorwasserstoff usw., Produkte mit einem höheren Molekulargewicht und vollkommen anderen Eigenschaften als die Ausgangsprodukte. Ihre Wiederaufspaltung in die Komponenten scheidet häufig an der Beständigkeit der neu entstandenen Bindungen. Die Moleküle, die somit für eine Kondensation zu höhermolekularen Produkten in Frage kommen, müssen die Fähigkeit zu einer vielgestaltigen Umsetzung besitzen.

Für das Entstehen großer Moleküle stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten offen; entweder sind die miteinander in Reaktion tretenden Molekülreste sehr groß, oder das entstandene neue Molekül enthält wieder eine kondensations-

fähige Gruppe oder Anordnung, welche mit einer ebensolchen Gruppe eines zweiten Moleküls in der Reaktionsmischung erneut in Kondensation treten kann. Unter Umständen bildet sich dabei wieder ein mit einer kondensationsfähigen Gruppe ausgestatteter Stoff usf. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß die Zahl der kondensationsfähigen Stellen in einem kleinen Molekül ein solches Ausmaß erreicht, daß an verschiedenen Stellen Umsetzungen mit anderen reaktionsfähigen Molekülen eintreten und dadurch Gebilde entstehen, die ihrerseits wieder aktive Stellen aufweisen usf.

Allgemein kann aus diesen Tatsachen abgeleitet werden, daß monofunktionelle Monomere untereinander und bifunktionelle mit monofunktionellen Ausgangsprodukten bei der Reaktion immer nur zu niedermolekularen Produkten führen, während zwei- und mehrfach funktionelle Moleküle bei der Kondensation Polymere mit verhältnismäßig hohen Molekulargewichten liefern.

Unterschiedlich von der Polymerisation führen Polykondensationsprozesse, womit fortlaufende Kondensationsprozesse im soeben besprochenen Sinne zu verstehen sind, fast immer zu stark verzweigt gebauten Produkten, die in ihrem Molekulargewicht bei weitem nicht jene Grenzen nach oben erreichen, wie man sie bei den durch Polymerisation gewonnenen Produkten anzutreffen gewohnt ist.

Die Praxis wählt absichtlich für die Polykondensation häufig Ausgangsstoffe mit mehr als zwei reaktiven Gruppen, um die Voraussetzung für die Bildung möglichst hochmolekularer und stark vernetzter Verbindungen zu schaffen.

Als für Polykondensationsprozesse geeignet anzusehende Stoffe bezeichnet man jene, die neben beweglichen Wasserstoff-, Schwefel- oder Halogenatomen noch Hydroxyl-, Carbonyl- und Aminogruppen enthalten. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist anzunehmen, daß zwischen diesen Gruppen oder Atomen bei Kondensationsprozessen keine direkte Umsetzung erfolgt, sondern vorerst nach Anregung der einzelnen Komponenten auf verschiedene Weise sich durch Primärreaktionen Zwischenprodukte labilen Charakters bilden, die nach Umlagerung oder Abspaltung von Molekülanteilen in stabile Endprodukte verwandelt werden. Mitunter wird auch die Isolierung der Zwischenprodukte in der Praxis gewünscht, um durch genaue Lenkung des weiteren Reaktionsverlaufes jeweils geeignete Produkte zu erhalten (Novolake, lösliche Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte).

Der Zerfall der Zwischenprodukte verläuft meist exotherm und liefert dadurch die für neue Primärreaktionen nötige Energie. Der stete Wechsel der einzelnen Vorgänge führt zu immer mehr wachsenden Molekülverkettungen und wird reaktionskinetisch durch die Geschwindigkeit des Entstehens und Zerfalls molekularer Spaltprodukte gesteuert. Somit wird sich durch das Wachsen der Moleküle die Zahl der reaktionsfähigen Stellen je Volumseinheit immer mehr verringern, wodurch die Polykondensation abgebremst oder zum Stillstand gebracht wird. Man kann daher von der Einstellung eines Kondensationsgleichgewichtes sprechen und die dafür gültigen Gesetze in Anwendung bringen. Der Grad der Kondensation hängt von der Gleichgewichtskonstante der Reaktion und der Menge der im System verbliebenen Abspaltungsprodukte ab.

Im gleichen Sinne wie die Kondensationsfähigkeit ist auch der Geschwindigkeitsfaktor durch den Aufbau der Grundmoleküle gegeben.

Durch äußere Einflüsse, wie Wärme, Licht und besonders Kondensationsmittel — abgesehen von der Verwendung von Lösungsmitteln oder Änderung der Kondensationsverhältnisse —, gelingt es, den Polykondensationsprozeß im gewünschten Sinne zu regeln, man kann aber dadurch — wie erwähnt — keinesfalls jene hochmolekularen Produkte (mit einigen Ausnahmen) wie bei Polymerisationen erzielen.

Die Verwendung von Kondensationsmitteln (meist Säuren oder Basen) selbst in geringen Mengen — ist bei den Kondensationsprozessen vielfach angezeigt.

Große Schwierigkeiten in der Bestimmung des Molekulargewichtes von Polykondensaten bereitet die ausgeprägte Unlöslichkeit der Endprodukte, wodurch ein genaues Studium der Reaktion nicht möglich ist. Man beschränkt sich daher auf die eingehende Untersuchung der mehr oder weniger stabilen Zwischenprodukte, um auf diese Weise Aufklärung über den Reaktionsverlauf, vor allem in struktureller Hinsicht zu erhalten.

In Betracht zu ziehen ist noch der in vielen Fällen auftretende Härtungsvorgang, der in einer Molekülvergrößerung (Vernetzung der Molekülketten) besteht und gleichfalls sehr stark äußeren Einflüssen unterliegt.

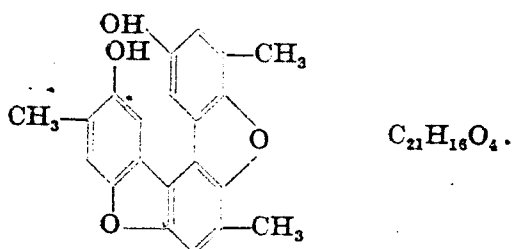
Zum Schluß muß noch der Hinweis gebracht werden, daß manchmal durch Kondensation ein niedermolekulares Produkt gebildet wird, das durch seinen Charakter dazu befähigt ist, reine Polymerisationsreaktionen einzugehen. Derartige Vorgänge lassen dann den Reaktionsverlauf sehr verwickelt erscheinen.

## II. Polykondensationen einzelner Stoffe.

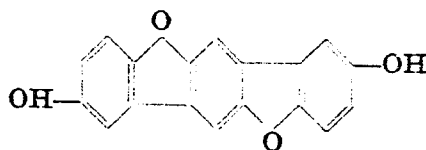
### 1. Chinone.

Neben Polymerisationsreaktionen sind auch Polykondensationsprozesse bei Chinonen bekannt.

Wird *Toluchinon*<sup>1</sup> 3 Tage lang mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so erhält man in 30proz. Ausbeute ein trimolekulares Produkt von wahrscheinlich folgender Konstitution:



Unter ähnlichen Bedingungen ergibt *p*-Benzochinon<sup>1</sup> gleichfalls ein Produkt, welches sich aus drei Chinonresten zusammensetzt. Die Verbindung besitzt die Formel  $C_{18}H_{10}O_4$  und wahrscheinlich folgende Struktur:



Die Ausbeute beträgt allerdings nur 4%.

Weitere Angaben über die Polykondensation von *2,6-Dimethoxy-p-chinon* (durch Alkali), *m-Xylochinon* (durch Säure), *2,5-Dimethylchinon* (durch Säure), *Methoxy-p-chinon* (durch Alkali), *2,3-Dimethoxychinon* (durch Säure) und  $\alpha$ -*Naphthochinon* werden in der gleichen Arbeit gemacht.

Diese Art der Polykondensationsvorgänge steht in enger Beziehung zu den echten Polymerisationsprozessen (siehe Band VII/1), nur wird hier neben rein kondensierenden Einflüssen auch eine *komplexe Hydrierung* und Abspaltung von Wasser durch katalytische Faktoren praktisch studiert<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> ERDTMANN: Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143, 177, 228 (1933).

## 2. Halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Durch die katalytische Wirkung von  $\text{AlCl}_3$  werden *Benzylhalogenide* unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in hochmolekulare Produkte übergeführt, was am Beispiel des Benzylchlorids<sup>1</sup> gezeigt werden soll:

51 g Benzylchlorid und 0,267 g gepulvertes  $\text{AlCl}_3$  werden bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Es entwickelt sich plötzlich  $\text{HCl}$ , und nach 20 Minuten erhält man eine feste Masse. Das gelbgefärbte Produkt wird mit kochender verdünnter  $\text{HCl}$  15 Minuten lang behandelt, mit heißem Wasser gewaschen und schließlich einige Male der Reihe nach mit Alkohol, Äther und Aceton abgespült. Die einzelnen Fraktionen sind:

1. Schwach gelb gefärbtes, amorphes Produkt, unschmelzbar, unlöslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, gegen oxydierende Agenzien sehr widerstandsfähig, Ausbeute 16,5 g. Es stellt wahrscheinlich ein vernetztes, dreidimensionales Phenylmethyl dar<sup>2</sup>.

2. Hellbraunes, durchscheinendes Harz, Fp.  $70 \div 80^\circ$ , löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ , unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen. Ausbeute 6,5 g. Das Molgewicht wurde zu 2250 bis 2300 (Benzol, ebull.) gefunden. Das Polykondensat enthält *kein* Chlor<sup>2</sup>.

3. 10,5 g Benzylchlorid werden unverändert zurückerhalten.

Weitere Versuche mit  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  als Katalysatoren werden beschrieben. In diesen Fällen werden die Molgewichte der löslichen Polymeren (Produkt 2) etwas niedriger, die Fpp. höher gefunden.

Auch der Einfluß der Katalysatormenge auf die Ausbeuten an beiden Polykondensaten wird einer genaueren Untersuchung unterzogen, wie aus nachstehender Tabelle I ersichtlich ist.

Tabelle I.

Benzylchlorid Mole	Kondensations- katalysator Mole	Lösungsmittel Mole	Unlösliches	Lösliches	Fp. °C
			Polymeres		
			g	g	
0,4	0,02 $\text{AlCl}_3$	—	33,5	2,0	$70 \div 80$
0,4	0,002 $\text{AlCl}_3$	$\text{CS}_2$ 0,83	12,0	6,5	$80 \div 85$
0,4	0,004 $\text{FeCl}_3$	$\text{CS}_2$ 0,83	1,5	22,0	$84 \div 88$
0,4	0,0019 $\text{SnCl}_4$	—	0	28,0	$68 \div 75$

Am *p*-Brombenzylchlorid<sup>3</sup> können die gleichen Beobachtungen gemacht werden. Auch hier werden sowohl lösliche als auch unlösliche Kondensate erhalten, wobei erstere Fpp. von  $120 \div 135^\circ$  und Molgewichte von  $1300 \div 1500$  aufweisen.

Wahrscheinlich wird im Aufbau der Polykondensate die weitere Verknüpfung stets in *o*-Stellung zur Methylengruppe erfolgen, da das in *p*-Stellung befindliche Bromatom auch im Polymeren aufscheint.

## III. Polykondensationen zweier Stoffe.

### 1. Phenole und Formaldehyd.

Die Umwandlung von Phenolalkoholen in harzartige Produkte ist eine schon seit 1843<sup>4</sup> bekannte Reaktion und wurde von BAEYER im Jahre 1872<sup>5</sup> in die organische Chemie eingeführt und von diesem Zeitpunkte an einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

<sup>1</sup> JACOBSON: J. Amer. chem. Soc. 54, 1515 (1932). — Vgl. auch FRIEDEL-CRAFTS: Bull. Soc. chim. France 43, 53 (1885). — GATTERMANN, KOCH: Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1622 (1897).

<sup>2</sup> GATTERMANN, KOCH: Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1622 (1897). — LIMPRICHT: Liebigs Ann. Chem. 312, 92 (1900).

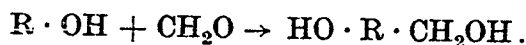
<sup>3</sup> Siehe Anm. 1 und BÖESEKEN: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 23, 100 (1904).

<sup>4</sup> Liebigs Ann. Chem. 48, 75 (1843). <sup>5</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 256, 1094 (1872).

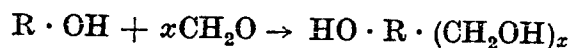
Durch MANASSE und LEDERER<sup>1</sup> wurde erstmals der Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die Bildung von Phenolalkoholen und harzartigen Produkten daraus in den Vordergrund der Betrachtungen gestellt. Eine Bildung von Phenolalkoholen selbst konnte vorher nie beobachtet werden, da stets in saurer Lösung gearbeitet worden war, wobei sich bekanntlich *sofort hochmolekulare* Produkte bilden. Erst die Verwendung verdünnter Alkalien ermöglichte es, ein genaues Studium der Phenolalkoholbildung als Zwischenreaktion bei der Bildung der Hochmolekularen durchzuführen<sup>2</sup>. Strenggenommen ist nur die Bildung der *Phenolalkohole* und *Dioxyarylmethane* als eigentliche Kondensation anzusprechen, jedoch wird vielfach der Übergang dieser in harzartige Stoffe in den Begriff Polykondensation mit einbezogen.

Die erstmalige Zusammenstellung, aus der ein gewisses System der einzelnen Vorgänge zu ersehen ist, stammt von BAEKELAND und BENDER<sup>3</sup>. Aus der Aufstellung lassen sich folgende Reaktionsstufen ablesen:

1. Die Bildung von Phenolalkoholen, die im kristallisierten Zustand isoliert werden können:

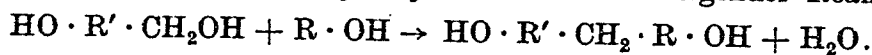


Bei einem Überschuß von HCHO müßte noch die Bildung von Polyalkoholen nach dem Reaktionsschema



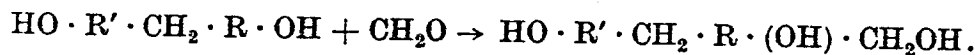
erklärlich sein, wofür aber die vorliegenden Beweise in experimenteller Hinsicht als nicht ausreichend (ausgenommen  $x = 2$ ) angesprochen werden.

2. Die Entstehung von Dioxydiarylmethanen nach folgender Reaktion:



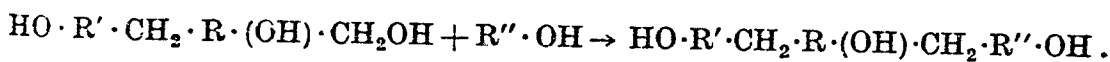
Für diesen Reaktionsverlauf liegen eine größere Anzahl von experimentellen Beweisen vor, denn es gelang die Isolierung von kristallisierten Dioxydiarylmethanderivaten bei der *sauren* Kondensation sowie die Kondensation von Phenolen mit Phenolalkoholen zu Dioxydiarylmethanen<sup>4</sup>.

3. Eine weitere mögliche Reaktion würde die Vereinigung von HCHO mit Dioxydiarylmethanen zu Alkoholen derselben sein:

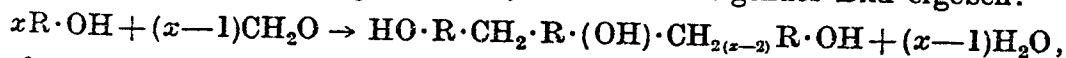


Irgendwelche Beweise jedoch liegen nicht vor.

4. Eine weitere Stufe in der Gesamtreaktion ist die Ausbildung eines vernetzten Produktes:



5. Als Gesamtreaktion geschrieben, müßte sich folgendes Bild ergeben:



wofür die Untersuchungen über die Bildung vielkerniger Produkte, z. B. aus *p*-Kresol-Formaldehyd-Kondensationen nach KOEBNER<sup>5</sup>, die notwendigen Beweise zu liefern scheinen.

<sup>1</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2409 (1894); J. prakt. Chem. 50, 223 (1894).

<sup>2</sup> Vgl. AUWERS und Mitarbeiter: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2524 (1907); Liebigs Ann. Chem. 302, 115 (1898).

<sup>3</sup> Ind. Engng. Chem. 17, 225 (1925).

<sup>4</sup> Siehe MEGSON, DRUMMOND: J. Soc. chem. Ind., Trans. 49, 251 (1930). — MORGAN, MEGSON: Ebenda 52, 418 (1933). — TRAUBENBERG: Z. angew. Chem. 86, 515 (1923). — VAN VORHOUT: Chem. Weekbl. 17, 2 (1920). — KOEBNER: Angew. Chem. 46, 251 (1933).

<sup>5</sup> Angew. Chem. 46, 251 (1933).

Die Molekulargewichtsbestimmungen, die übrigens sehr schwierig durchzuführen sind, da nur geringe Löslichkeit der Produkte vorhanden ist, haben ergeben, daß mit der Menge an HCHO auch die Werte hierfür zunehmen, wodurch die Ausbildung längerer Ketten wahrscheinlich gemacht wird. Eingehende experimentelle Versuche sowie wichtige Berechnungen in dieser Richtung liegen vor<sup>1</sup>.

Auf Grund der substitutionsfähigen Wasserstoffatome im Benzolkern unterscheidet man verschiedene Typen von Phenolen, die nach den Regeln der Substitution HCHO in *o*- oder *p*-Stellung anlagern.

Typ 0: Sämtliche Wasserstoffatome in *o*- und *p*-Stellung sind besetzt, das Phenol reagiert mit HCHO nicht und ist daher zur Kondensation ungeeignet.

Typ 1: z. B. *2,4-Xylenol*. Dieses kondensiert mit nur einem Molekül HCHO und liefert Produkte mit den Eigenschaften eines Novolaks (siehe Tabelle 2).

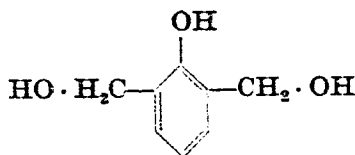
Typ 2: z. B. *o*- und *p*-Kresol. Beide nehmen je 2 Moleküle HCHO unter Bildung von Phenoldialkoholen auf, welche bei weiterer Kondensation in schwach härtbare Produkte übergehen. Sonderbarerweise zeigen Phenole, welche in diese Gruppe gehören, wie *Thymol*, *Carvacrol*, *Naphthole*, praktisch die gleichen Eigenschaften wie Phenole vom Typ 1.

Typ 3: *Phenol*, *m*-Kresol, *3,5-Xylenol*. Können theoretisch drei Moleküle HCHO anlagern, was jedoch nicht der Fall ist. Das dritte Molekül wird meist nicht oder nur sehr schwer aufgenommen, man erhält fast stets nur den Dialkohol als Zwischenprodukt.

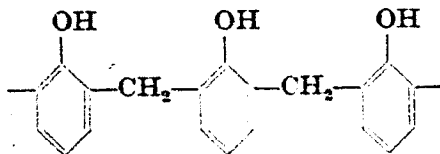
Die nachstehende Übersicht (Tabelle 2) vermittelt die Reaktionsverhältnisse und zeigt die mögliche Entstehung der einzelnen Produkte als Grenzfälle an. Als Grundlage hierfür wurden die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten und die verschiedenen Kondensationsmittel genommen.

Es folgen anschließend die bei den einzelnen Phenolen bisher bekannt gewordenen Zwischenstufen in der Bildung von Phenolalkoholen, Dioxydiarylmethanen und ihre weiteren Umsetzungen bzw. Kondensationsprozesse unter weitgehender Berücksichtigung der dabei wirksamen H- und OH-Ionen.

*Phenol*. Mit *Formaldehyd* in Anwesenheit von MgO tritt eine *exotherme* Reaktion ein, und es bildet sich die Metalloxydverbindung des *o,o'*-Phenoldialkohols. Durch vorsichtige Zersetzung derselben gelingt es, den freien Dialkohol aus Wasser in reiner Form zu erhalten (Fp. 145°, Triacetat Fp. 87°.<sup>2</sup>



Bei Zusatz von Säure findet unter HCHO-Abspaltung *sofortiger* Übergang in ein Harz von wahrscheinlich folgender Bauart:

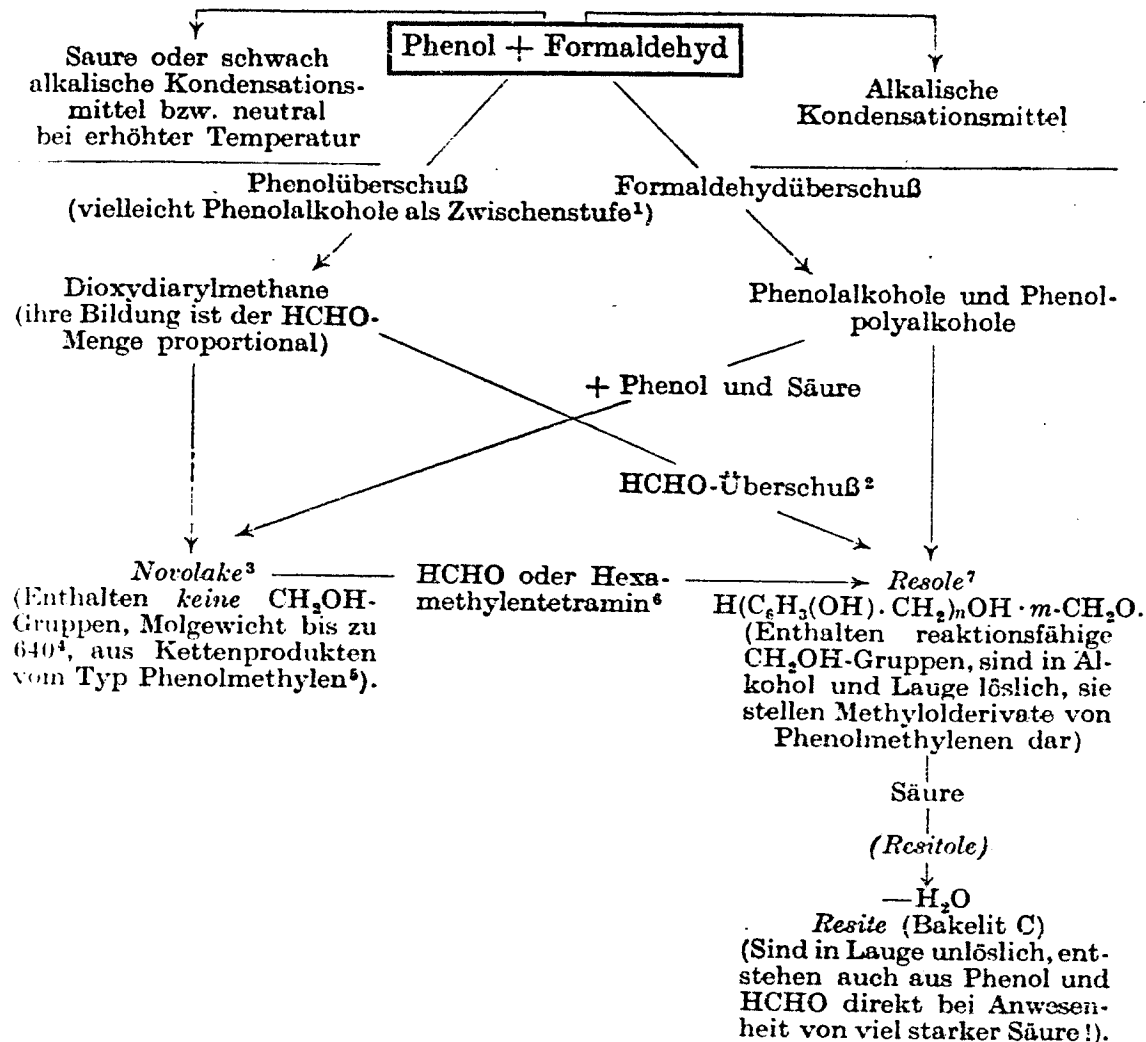


statt.

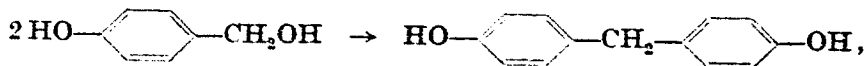
<sup>1</sup> Siehe Anm. 5, S. 521, und POLLAK, RIESENFELD: Z. angew. Chem. 43, 1129 (1930). — WANSCHIEDT: Chem. Zbl. 1938 II, 189. — DE BOER, HOUWINK, CUSTERS: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52, 709 (1933).

<sup>2</sup> SEEBACH: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1635 (1939).

Tabelle 2.



Weiter gelingt es zu zeigen, daß mit *HCHO* in saurer Lösung eine *Novolakbildung* eintritt, bei der *p, p'*-Dioxydiphenylmethan als isolierbares Zwischenprodukt aufscheint, was man durch Destillation im Vakuum in reiner Form nachweisen kann. Ob dabei als Vorstufe die Bildung von *p*-Oxybenzylalkohol notwendig ist:



muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

<sup>1</sup> Zum Beispiel MEGSON: J. Soc. chem. Ind. 52, 415, 418, 420 (1933).

<sup>2</sup> Siehe BURES, MASÁREK: Chem. Zbl. 1937 I, 1291.

<sup>3</sup> Sind bei gewöhnlicher Temperatur hart, in organischen Lösungsmitteln löslich, werden in der Wärme bildsam und auch flüssig, gehen jedoch dabei nicht in den Bakelit-C-Zustand über. <sup>4</sup> KOEBNER: Angew. Chem. 46, 251 (1933).

<sup>5</sup> MEGSON: Trans. Faraday Soc. 32, 336 (1936).

<sup>6</sup> Nach KOEBNER: Chemiker-Ztg. 54, 619 (1930). — SEEBACH: Ebenda 63, 69 (1939). — Nach SEEBACH soll beim weiteren Härtungsvorgang kein Wasser abgespalten werden.

<sup>7</sup> Zähflüssige bis harte Massen, die durch weitere Wärmebehandlung oder einen Zusatz von *HCHO* in unschmelzbare und in organischen Lösungsmitteln unlösliche Produkte übergehen (Resite). Resole sind somit im Gegensatz zu den Novolaken „selbsthärtend“.

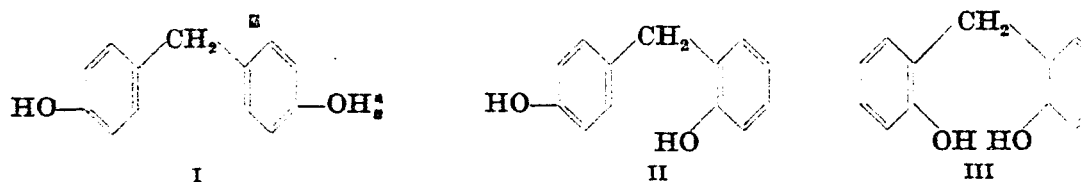
In alkalischer Lösung erhält man gleichfalls einen *Novolak*, aus dem sich im Vakuum durch Destillation ein *o,p*-Dioxydiphenylmethan isolieren läßt.

Beides sind nur *Grenzfälle*, d. h. daß in jedem Falle beide Produkte entstehen, jedoch eines davon der Menge nach überwiegt. Wird  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_3$  als Kondensationsmittel benützt, so beträgt das Verhältnis *p,p*-Dioxydiphenylmethan : *o,p*-Dioxydiphenylmethan 50 : 50<sup>1</sup>.

Es ist aus dieser Darlegung ersichtlich, welchen Einfluß das Kondensationsmittel auf die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Wasserstoffatome im aromatischen Kern ausübt und wie dadurch auch der weitere Weg in der Kondensation in bestimmte Richtung gelenkt wird. Selbstverständlich spielen (siehe Tabelle 2) die *molaren* Verhältnisse der Reaktionspartner dabei eine wesentliche Rolle.

Bei Reaktion zweier Mole *Phenol* und zweier Mole *HCHO* in alkalischer Lösung unterhalb 60° bleibt 1 Mol Phenol *unverändert* zurück, während sich 1,3-Dimethylol-4-oxybenzol bildet<sup>2</sup>, was im gewissen Sinne im Gegensatz zur Beobachtung von SEEBACH<sup>3</sup> steht, der ein 1,3-Dimethylol-2-oxybenzol erhält.

Von den beim Phenol möglichen Dioxydiarylmethanen I, II und III konnten die Produkte I und II aus Novolaken isoliert und mit den synthetischen Pro-



dukten identifiziert werden, während das Diarylmethan III nur in der Xanthenform existiert und in den harzartigen Polymeren nie gefunden wurde<sup>4</sup>. Beim Produkt II konnte auf experimentellem Wege eine Beziehung zwischen Kondensationszeit und Ausbeute festgestellt werden<sup>5</sup>.

Ein näher studiertes Beispiel einer Novolakbildung soll an dieser Stelle angeführt werden<sup>6</sup>:

500 g *Phenol*, 323 g 32proz. *HCHO* werden mit 0,5 g konzentrierter *HCl* 10 Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach 6 Stunden ist fast kein freier *HCHO* und nur mehr 9% freies Phenol vorhanden.

Durch Wasserdampfdestillation wird am Ende der Reaktion das freie Phenol entfernt und das entstandene Harz durch Trocknen (90 ÷ 150° bei 20 mm, 100 Stunden) vollkommen entwässert.

Das Endprodukt zeigt einen Fp. von 90 ÷ 125°, ist in Alkohol, Aceton und Pyridin löslich und besitzt ein Molekulargewicht von 645 bzw. 639 (Rast). Die fraktionierte Fällung in alkoholischer Lösung führt zu Produkten mit Molekulargewichten von etwa 210 ÷ 1290. Eine Fraktionierung durch Extraktion mit Lauge (Löslichkeit durch den Phenolcharakter und die Molekülgröße bedingt) führt zu Produkten, die ein Molgewicht von 200 ÷ 980 aufweisen.

<sup>1</sup> SEEBACH: Atti X Congr. int. Chim., Roma 4, 199 (1938); Kunststoffe 27, 287 (1937). — Darstellung siehe LOSSEW, ANDRIANOW, FEDOTOWA: Chem. Zbl. 1938 II, 1587. — Siehe auch STÄGER: Helv. chim. Acta 14, 285 (1931).

<sup>2</sup> KOEBNER: Angew. Chem. 46, 251 (1933).

<sup>3</sup> Siehe Anm. 1 und Anm. 6, S. 523.

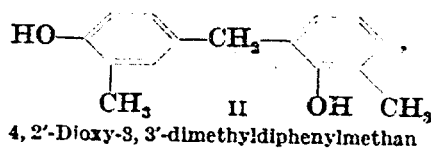
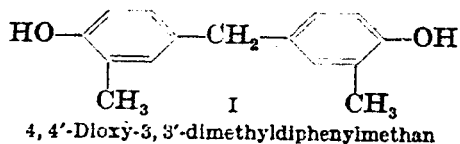
<sup>4</sup> MEGSON, DRUMMOND: J. Soc. chem. Ind., Trans. 49, 251 (1930). — Vgl. dazu ZINKE, ZIEGLER: Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 541 (1941). — HANUS: J. prakt. Chem., N. F. 158, 245 (1941).

<sup>5</sup> MEGSON: Trans. Faraday Soc. 32, 336 (1936).

<sup>6</sup> WANSCHIEDT, ITENBERG, ANDREJEWA: Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1900 (1936).



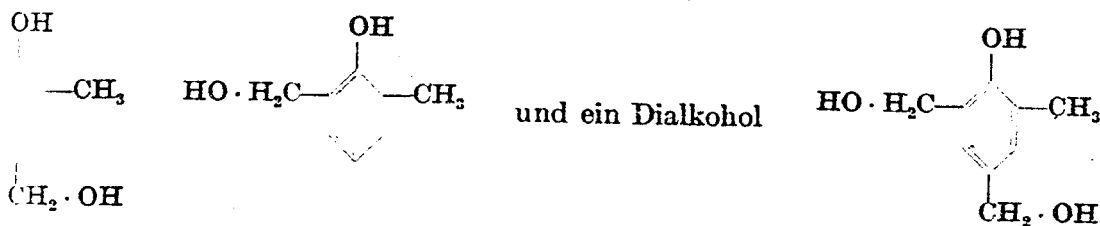
*o*-Kresol (Typ 2). Von den drei möglichen Dioxydiarylmethanen sind zwei bekannt:



wobei das erstere *vorwiegend* in saurer Lösung gebildet wird<sup>1</sup>. Das letztere Produkt konnte SEEBACH<sup>2</sup> bei der im alkalischen Medium durchgeführten Reaktion von *o*-Kresol mit HCHO beobachten.

Das von ZINKE<sup>3</sup> aus *o*-Kresol und HCHO in Anwesenheit von Alkali erhaltene 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dimethylol-diphenylmethan stellt nichts anderes als den entsprechenden Dialkohol des Diphenylmethans I dar.

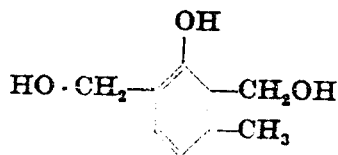
Bei der Reaktion *äquimolekularer* Mengen *o*-Kresol und HCHO in alkalischer Lösung entstehen die zwei theoretisch möglichen Monoalkohole



Ihre Struktur wurde über die synthetisch erhältlichen Aldehyde bewiesen<sup>4</sup>.

Die Diphenylmethanderivate z. B. Bis-(4,5'-dioxy-3,5-dimethylphenyl)-methan entstehen in guter Ausbeute aus 1 Mol Monoalkohol und 1 Mol Dialkohol durch längere Einwirkung aufeinander<sup>4</sup>.

*m*-Kresol (Typ 3). Bei Einwirkung von HCHO in Anwesenheit von MgO läßt sich die Bildung eines 2,6-Dimethylol-*m*-kresols vom Fp. 113–118° (in kristallisierter Form aus der MgO-Verbindung) beobachten, welches durch Erhitzen oder bei Einwirkung von Säure *sofort* zu einem Harz kondensiert<sup>5</sup>.



In saurer Lösung wird die Entstehung eines *Novolakes*, aus dem sich 4,4'-Dioxy-2,2'-dimethyldiphenylmethan isolieren läßt, beobachtet, während in schwach alkalischer Lösung sich ein 4,2'-Dioxy-2,4'-dimethyldiphenylmethan bildet, was im Einklang zu den bei Phenol und *o*-Kresol beobachteten Erscheinungen steht<sup>6</sup>.

Insgesamt wären sechs Dioxydiarylmethane möglich, wovon die oben angeführten sicher nachgewiesen wurden, während zwei weitere durch Abbaureaktionen — allerdings ohne genaue Aufklärung der Struktur — erhalten werden konnten<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> MEGSON, DRUMMOND: J. Soc. chem. Ind., Trans. 49, 251 (1930). — MEGSON: Trans. Faraday Soc. 32, 336 (1936).

<sup>2</sup> Atti X Congr. int. Chim., Roma 4, 199 (1938).

<sup>3</sup> ZINKE, HANUS, ZIEGLER: J. prakt. Chem., N. F. 152, 126 (1939); 153, 327 (1939).

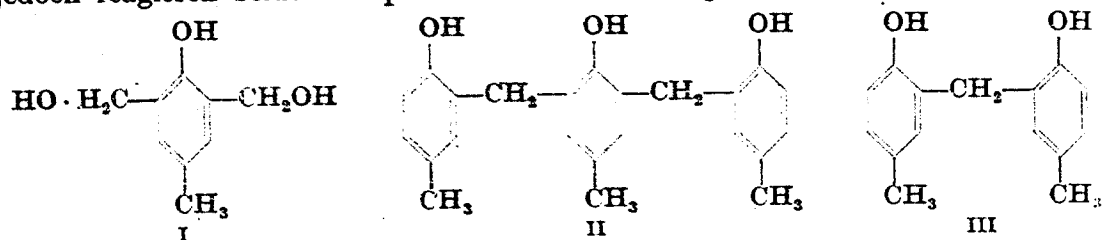
<sup>4</sup> HANUS: J. prakt. Chem., N. F. 155, 317 (1940).

<sup>5</sup> SEEBACH: Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1635 (1939).

<sup>6</sup> SEEBACH: Atti X Congr. Chim., Roma 4, 199 (1938).

<sup>7</sup> MEGSON, DRUMMOND: J. Soc. chem. Ind., Trans. 49, 251 (1930). — Vgl. HARDEN, REITH: J. Amer. chem. Soc. 54, 4325 (1932).

*p*-Kresol (Typ 2). Aus *p*-Kresol und *HCHO* erhält man in Anwesenheit von Lauge, Aminen oder  $\text{NH}_3$  den *p*-Kresoldialkohol vom Fp.  $130^\circ$ .<sup>1</sup> Bei Zusatz von  $\text{HCl}$  jedoch reagieren beide Komponenten unter Bildung von Dioxydiarylmethanen.



Zum Beispiel: 1000 g *p*-Kresol und 250 g 30proz. *HCHO* werden auf  $50^\circ$  erwärmt und 25 ccm konzentriertes  $\text{HCl}$  zugesetzt. Nach Abkühlen der heftig reagierenden Masse wird mit Benzin (1500 ccm) vermischt. Es kristallisiert (etwa 100 g) die Dreikernverbindung [4-Oxy-3,5-bis-(6-oxy-3-methylbenzyl)toluol] (II) aus. Das Filtrat liefert nach Entfernen des Benzins, Wassers und überschüssigen *p*-Kresols im Vakuum (etwa 150 g) die Zweikernverbindung (Fp.  $126^\circ$ , Kp.  $240^\circ/15$  mm) 6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan (III), während der im Kolben verbleibende Rest hochmolekulare Kondensationsprodukte enthält.

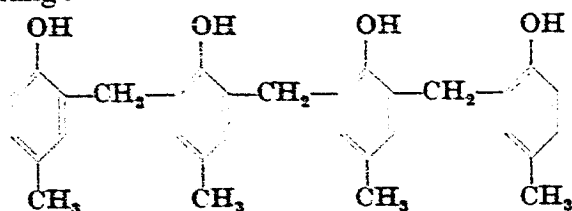
Das Produkt II kann auch auf folgende Weise dargestellt werden: 168 g *p*-Kresoldialkohol (1,2',6'-Trioxy-2,4,6-trimethylbenzol) werden in 1000 g *p*-Kresol gelöst und mit 20 ccm konzentrierter  $\text{HCl}$  versetzt. Unter starker Selbsterwärmung tritt Reaktion ein. Nach dem Abkühlen werden 1000 ccm Benzin zugesetzt und nach 24 Stunden der entstehende Niederschlag aus Eisessig umkristallisiert. Das Produkt ist die reine Dreikernverbindung II.

Hiermit ist der Beweis für die Entstehung von Phenolpolyalkoholen als Zwischenstufe bei der Novolakbildung beim *p*-Kresol erbracht (siehe Tabelle 2)<sup>2</sup>.

Aus der Zweikernverbindung III kann bei Einwirkung von *HCHO* im alkalischen Medium der entsprechende Dialkohol 5,5'-(Dioxymethyl)-6,6'-dioxy-3,3'-dimethyldiphenylmethan vom Fp.  $148,5^\circ$  erhalten werden<sup>2</sup>.

Weiter lassen sich noch folgende Verbindungen, die eine Bestätigung für die in Tabelle 2 festgelegten Reaktionsformen erbringen, isolieren:

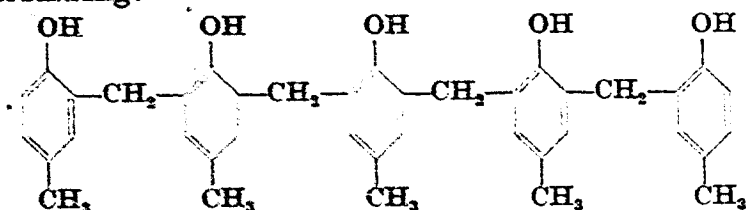
Vierkernverbindung:



Fp.  $173^\circ$ .

aus der Verbindung III und *HCHO* zu erhalten.

Fünfkernverbindung:



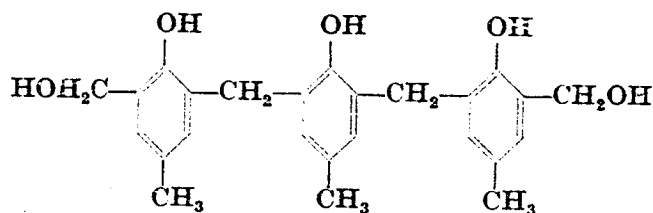
Fp.  $202^\circ-206^\circ$ .

<sup>1</sup> AUWERS: Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2537 (1907). — ULLMANN, BRITNER: Ebenda 42, 2540 (1909). — KOERNER: Chemiker-Ztg. 54, 619 (1930); Angew. Chem. 46, 251 (1933). — HOLMES, MEGSON: J. Soc. chem. Ind., Trans. 52, 415 (1933).

<sup>2</sup> KOERNER: Angew. Chem. 46, 251 (1933).

aus dem Dialkohol der Verbindung II und *p*-Kresol mittels HCl oder aus *p*-Kresol-dialkohol (I) und der doppelten Menge der Zweikernverbindung III mit HCl darzustellen.

Dialkohol der Dreikernverbindung II:

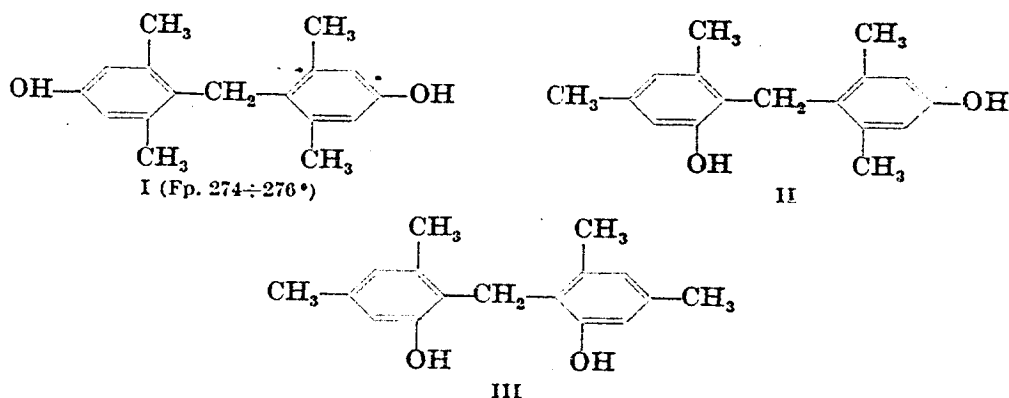


Fp. (bei raschem Erhitzen) ca. 104°.

aus Verbindung II mit HCHO und Lauge erhältlich.

Die *Novolakverbindungen* des *p*-Kresols, die nach KOEBNER<sup>1</sup> Molekulargewichte von 230 ÷ 640 aufweisen, zeigen eine starke Tendenz zu *kristallisieren*, was für die technische Verwertung außerordentlich nachteilig ist, eine Tatsache, die durch Erfahrung schon lange bekannt war. SEEBACH<sup>2</sup> konnte aus den sowohl sauer als auch alkalisch kondensierten Novolaken nur ein Dioxydiarylmethan, und zwar die Verbindung III, isolieren, die auch MEGSON<sup>3</sup> bei seinen Versuchen gefunden hatte.

*1,3,5-Xylenol* (Typ 3). Von den drei möglichen Dioxydiarylmethanderivaten



konnten sämtliche durch saure Kondensation erhalten und rein dargestellt werden<sup>4</sup>. Der dem Produkt I entsprechende Dialkohol wurde von AUWERS<sup>5</sup> auf synthetischem Wege durch alkalische Kondensation mit HCHO erhalten.

*1,3,4-Xylenol* (Typ 2). Auch hier konnten die drei möglichen Dioxydiarylmethane auf synthetischem Wege erhalten werden<sup>6</sup>.

*1,2,6-Xylenol* (Typ 1). Dioxydiarylmethane sind hier nur einer Form bekannt und von GRANGER<sup>6</sup> isoliert worden.

*β-Naphthol* (Typ 2). Gibt mit HCHO und Eisessig Methylene-di-*β*-naphthol vom Fp. 188<sup>07</sup>.

*Hydrochinon*. Bei Einwirkung eines großen Überschusses von Lauge kondensieren sich 1 Mol *Hydrochinon* und 2 Mol HCHO zu 2,5-Dioxydimethylhydro-

<sup>1</sup> Angew. Chem. 46, 251 (1933).

<sup>2</sup> Atti X Congr. int. Chim., Roma 4, 199 (1938).

<sup>3</sup> Trans. Faraday Soc. 52, 336 (1936).

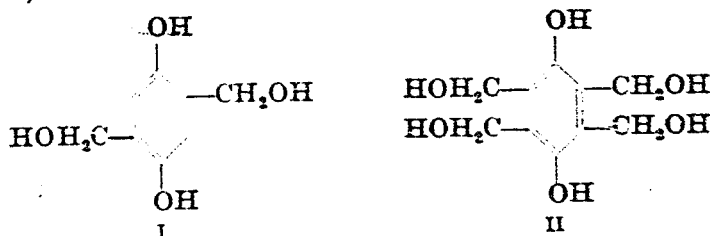
<sup>4</sup> MORGAN, MEGSON: J. Soc. chem. Ind., Trans. 52, 418 (1933).

<sup>5</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2537 (1907).

<sup>6</sup> Ind. Engng. Chem. 29, 1305 (1937).

<sup>7</sup> HOSAEUS: Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3213 (1892). — GRANGER: Ind. Engng. Chem. 29, 1305 (1937).

chinon (I), während mit 4 Molen  $HCHO$  der Tetraalkohol (2,3,5,6-Tetraoxymethylhydrochinon, II) entsteht. Beide Produkte sind leicht härtbar<sup>1</sup>.



*Guajacol* (Typ 2). Bei saurer Kondensation beobachtet man die Bildung eines Öles, aus dem sich 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxydiphenylmethan (Fp.  $107 \div 108^\circ$ ) und 4,2'-Dioxy-3,3'-dimethoxydiphenylmethan (Fp.  $119 \div 120^\circ$ ) (siehe beim Phenol usw.) isolieren lassen. Beide geben mit *Hexamethylentetramin* unschmelzbare, harzartige Produkte<sup>2</sup>.

Durch Alkalien wird eine Bildung von Guajacolmono- und -dialkoholen bewirkt, daneben entsteht auch 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dioxy-5,5'-(dioxymethyl)-diphenylmethan. Letzteres kann sich nur aus dem entsprechenden Dioxydiarylmethan, dem 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethoxydiphenylmethan mit  $HCHO$  gebildet haben<sup>2</sup>.

Maßgebend für die Harzbildung bei Phenol-Aldehyd-Kondensationen sind:

1. die relative Geschwindigkeit der Anlagerung (von  $HCHO$  an die Phenole).
2. die nachfolgende Kondensation und
3. das Ausmaß der Anlagerung.

Der letzte Punkt ist der wichtigste Faktor, denn er ist bestimmend für das Eintreten einer Harzbildung.

Die drei Teilvorgänge der Reaktion werden durch die *strukturellen* Verhältnisse, durch die *Konzentration*, durch die *Temperatur* und durch das *Kondensationsmittel* (Katalysator) gesteuert. Demgemäß wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion in Abhängigkeit zur Temperatur, zum Katalysator und zur Konzentration bzw. zum Verdünnungsmittel stehen.

**Alkalische Kondensationsmittel.** Bei Anwesenheit von Alkali verläuft die Verharzung<sup>3</sup> der Phenolalkohole wesentlich langsamer als ihre Bildung, besonders in Fällen, wo äquimolekulare Mengen zum Einsatz kommen. In diesem Falle der direkten Kondensation greifen beide Reaktionen wenig ineinander und können daher leicht unterschieden werden, was für das Studium der Vorgänge auf experimentellem Wege besonders wichtig ist.

Mit größeren  $HCHO$ -Mengen wird für die vollständige Anlagerung längere Zeit beansprucht (langsamere Phenolalkoholbildung), so daß durch den gleichmäßig rascheren Ablauf der Verharzung ein Ineinandergreifen beider Reaktionsstufen stattfindet, wodurch eine einwandfreie Unterscheidung unmöglich oder sehr erschwert wird.

Im Gegensatz zur Kondensation bzw. Anlagerung im *sauren* Medium steht das Ausmaß der Vereinigung von Phenol und  $HCHO$ ; aus Reaktionslösungen mit gleichen molaren Mengenverhältnissen nimmt das Phenol mehr  $HCHO$  auf als unter sauren Bedingungen, d. h. die Polyalkoholbildung ist weit stärker ausgeprägt. Dies sind jedoch nur allgemeine Richtlinien, da hier die strukturelle Beschaffenheit der einzelnen Phenole nicht in Betracht gezogen wird.

<sup>1</sup> V. EULER, ADLER, GIE: Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. 14, Nr. 9, 1 (1940).

<sup>2</sup> V. EULER, ADLER, FRIEDMANN: Chem. Zbl. 1940 I, 3580.

<sup>3</sup> HANUS: J. prakt. Chem., N. F. 158, 245 (1941).

In stark alkalischen Medien wirkt das Alkali *auch* als *Lösungsmittel* für alle Phenole (Phenolatbildung), was besonders bei den schwer löslichen Phenolen wichtig ist, und führt dadurch zu einer praktisch homogenen Reaktion, in der das Alkali gleichzeitig als Katalysator wirkt. Schwaches Alkali wirkt *nur* katalytisch.

In beiden Fällen werden *gleiche* Ergebnisse erhalten, jedoch ergeben sich bei der Phenolatmethode verschiedene Folgerungen in praktischer Hinsicht. Das

Harz wird in den ersten Stadien der Reaktion in Anwesenheit von starken Basen in Lösung gehalten (Lösungseffekt der gebildeten Phenolalkohole), eine Fällung tritt erst ein, wenn die wachsende

Harzkonzentration den Lösungseffekt der abnehmenden Phenolalkoholkonzentration überschreitet.

Das Harz fällt in flüssiger Form an und enthält größere Mengen

von Phenolalkoholen, deren Verharzung nunmehr sowohl in der wässrigen als auch in der Harzphase weiterschreitet (vgl. Abb. 1).

GRANGER hat die Verharzungsgeschwindigkeit einzelner Phenole mit HCHO, äquimolekulare Mengen mit  $\frac{1}{2}$  Äquivalent n-NaOH bei 100° untersucht und dabei folgende Zeiten (in Minuten) festgestellt<sup>1</sup>:

Phenol	}	360,	3,4-Xylenol 120,	}	60,	<i>m</i> -Kresol 35,
<i>p</i> -Kresol						
2,5-Xylenol	}	4.				
Carvacrol						
$\alpha$ -Naphthol						
3,5-Xylenol						

Mit der *wertmäßigen* Wirksamkeit der einzelnen Katalysatoren im Zusammenhang mit der Struktur des betreffenden Phenols haben sich eingehend HOLMES und MEGSON<sup>2</sup> beschäftigt.

Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit benutzten die genannten Verfasser die Verharzungszeit, worunter sie die Zeit bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung unter bestimmten Bedingungen (0,4 g Mole Phenol, 40proz. HCHO (0,6 g Mole) mit dem Katalysator mischen, im Kolben (175 ccm) am siedenden Wasserbad) verstehen.

In den nachfolgenden Abbildungen mögen die einzelnen Versuchsergebnisse veranschaulicht werden.

Bei Verwendung von Aminen als Katalysator der Kondensation sinkt — wie Abb. 2 und 3 zeigen — die Reaktionsfähigkeit vom 1,3,5-Xylenol über *o*- und

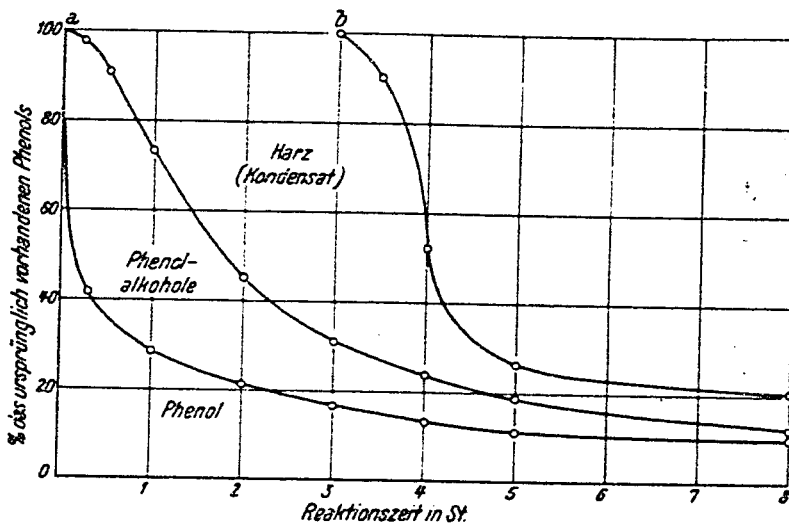


Abb. 1. Reaktionsbild bei der Reaktion äquimolekularer Mengen Phenol und HCHO mit  $\frac{1}{2}$  seines Äquivalents an n NaOH.

<sup>1</sup> Ind. Engng. Chem. 29, 1305 (1937).

<sup>2</sup> J. Soc. chem. Ind., Trans. 52, 415 (1933).

*m*-Kresol und Phenol bis zum *p*-Kresol ab. Daraus ersieht man deutlich die durch die Anzahl und verschiedene Stellung der Methylgruppen hervorgerufene Reaktionsfähigkeit hinsichtlich der Geschwindigkeit der HCHO-Anlagerung und anschließende Resol- bzw. Novolakbildung.

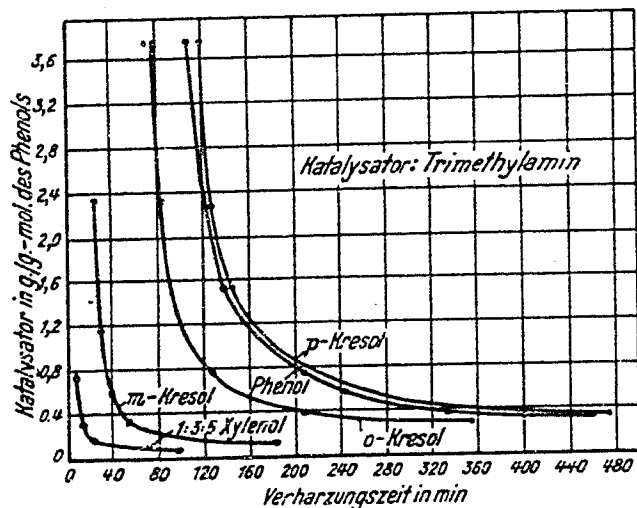


Abb. 2.

Unter den oben erwähnten Versuchsbedingungen werden mit 0,75 g Katalysator folgende Werte für die Verharzungszeiten (in Minuten) erhalten:

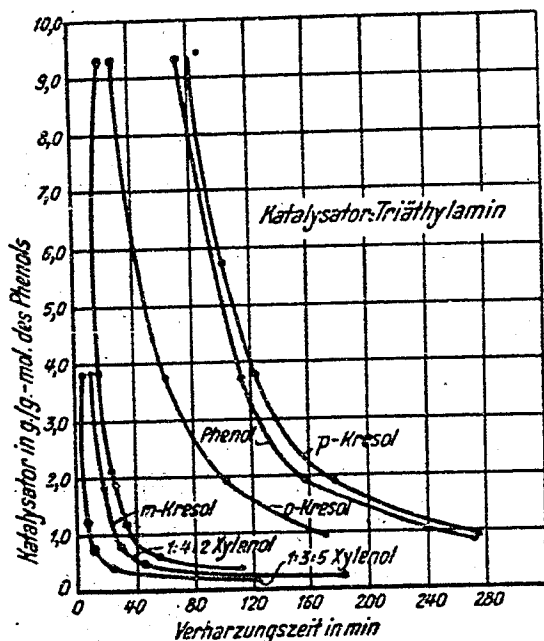


Abb. 3.

festgehalten sind, hervorgeht, kreuzen bei primären und sekundären Basen die Kurven jene mit tertiären Basen, eine Erscheinung, die man mit der Reaktionsfähigkeit der ersteren mit HCHO in Zusammenhang bringen kann<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. KLAASSENS, HOUWINK: Messung der Kondensationsgeschwindigkeit von Phenolformaldehydharzen mit  $\text{NH}_3$  als Kondensationsmittel, Kolloid-Z. 76, 217 (1936). Auch die Verwendung von organischen Basen quarternärer Natur ist versucht worden, z. B. E. P. 521 799.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. BRUSON: J. Amer. chem. Soc. 58, 1741 (1936).

Die durch Pyridin bewirkte Kondensation zeigt ein ähnliches Bild, jedoch fällt das *o*-Kresol in die gleiche Reihe wie das *p*-Kresol (Abb. 4).

Mit Ammoniak als Katalysator lassen sich die Verharzungszeiten der einzelnen Phenole sehr schön unterscheiden, wie aus Abb. 5 hervorgeht.

Bei *m*-Kresol-HCHO-Kondensationen wurden verschiedene Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit (nach der Verharzungszeit ermittelt) untersucht und z. B. folgendes festgestellt:

Ammoniak .....	34 <sup>1</sup>
Methylamin .....	26
Äthylamin .....	49
<i>n</i> -Propylamin .....	101
Benzylamin .....	300
Äthylendiamin .....	22
	(0,375 g)
Hexamethylentetramin .....	32
Dimethylamin .....	16,5
Diäthylamin .....	53
Di- <i>n</i> -propylamin .....	83
Dibenzylamin .....	270
Trimethylamin .....	36
Triäthylamin .....	43,5
Pyridin .....	250
NaOH .....	27,5
KOH .....	29
LiOH .....	24,5

Wie aus Abb. 6, wo die *m*-Kresol-HCHO-Kondensationen bzw. die einzelnen Verharzungszeiten für die verschiedenen Katalysatorkonzentrationen

Weitere genaue Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur — mit Ausnahme einer einzigen Arbeit<sup>1</sup> — liegen nicht vor.

Zusammenfassend lassen sich bei der Kondensation im alkalischen Medium nachstehende Tatsachen festhalten:

1. Die Menge von HCHO zu Phenol für die Phenolalkoholbildung ist

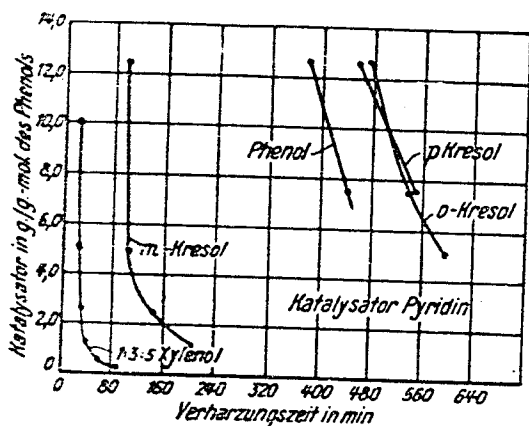


Abb. 4.

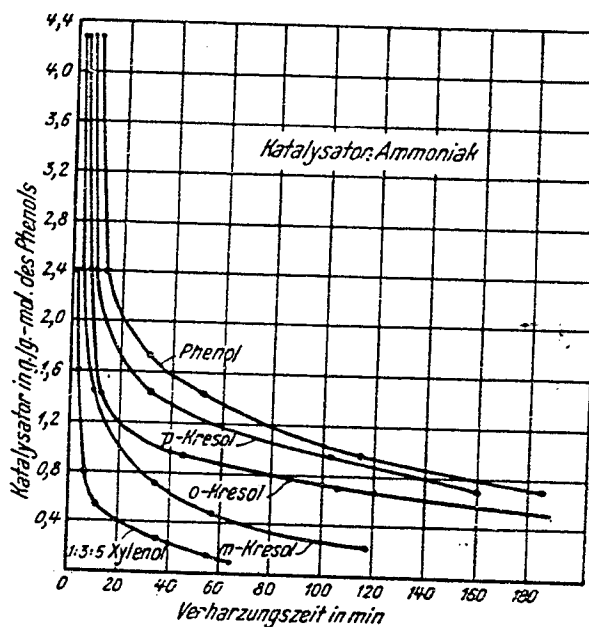


Abb. 5.

bedeutend höher als den äquimolekularen Verhältnissen entspricht,

2. der Eintritt des restlichen Phenols in die Harzbildung findet nur allmählich statt,

3. es besteht ein deutlicher Unterschied in der Geschwindigkeit der Phenolalkoholbildung und deren Verharzung (Kondensation)<sup>2</sup> und

4. die Verharzung mit Alkali oder Base als Katalysator allein erfolgt in derselben Zeit wie bei der Phenolatmethode, wo das Alkali außerdem als Lösungsmittel wirkt.

Saure Kondensationsmittel<sup>3</sup>. In saurer Lösung sind die beiden Reaktionsstufen der Anlagerung von HCHO an das Phenol und die Kondensation der gebildeten Phenolalkohole nicht so genau zu unterscheiden wie bei der durch Alkali oder Basen katalysierten Reaktion.

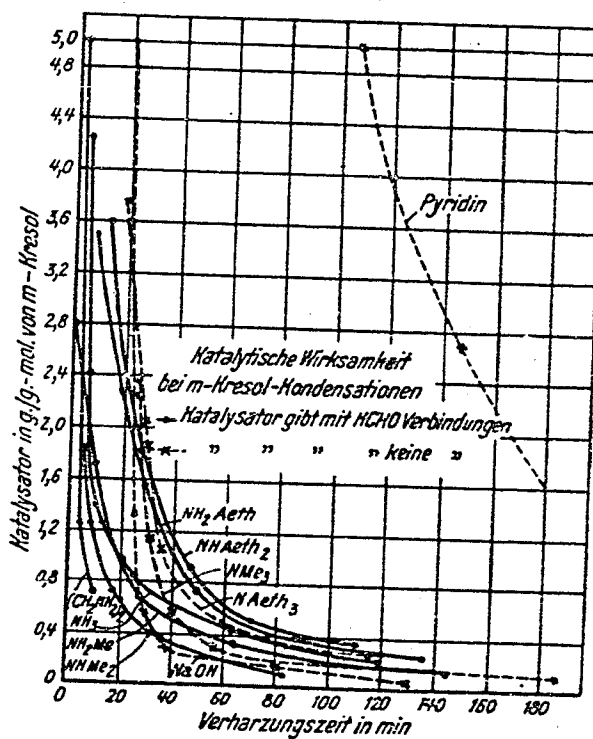


Abb. 6.

<sup>1</sup> SSOKOLOW, PIAID: Chem. Zbl. 1934 II, 2752.

<sup>2</sup> Vgl. die neueren Untersuchungen über die erste Stufe des Verharzungsprozesses, wonach eine ätherartige Verknüpfung von Dialkohol-Molekülen eintritt. HANUS: J. prakt. Chem. N. F. 152, 126 (1939); 153, 327 (1939); 158, 245 (1941).

<sup>3</sup> KLEEBERG: Liebigs Ann. Chem. 263, 283 (1891). — GRANGER: Ind. Engng. Chem. 29, 1305 (1937). — KLEEBERG: Ebenda 29, 860 (1937).

Bei der durch H-Ionen hervorgerufenen Verharzung ist die Geschwindigkeit der Reaktion proportional der Konzentration derselben, so daß man bei sehr hoher Säurekonzentration einen explosionsartigen Charakter der Reaktion beobachten kann. Bei der sauren Kondensation gehen größere Mengen HCHO verloren, was bei der durch Basen bedingten Reaktion nicht der Fall ist. Zum Beispiel werden aus einer äquimolekularen Reaktionsmischung bei Anwesenheit von Säure geringere Mengen als berechnet an HCHO aufgenommen, und das entstehende Produkt weist den Charakter eines Novolaks auf.

Genauere Untersuchungen über die Wirksamkeit saurer Kondensationskatalysatoren wurden von MEGSON<sup>1</sup> vorgenommen und bewiesen, daß sie qualitativ ihrer Stärke entsprechen. Die Reihenfolge der verschiedenen Phenole in ihrer Reaktionsfähigkeit mit HCHO und der anschließenden Harzbildung ist sowohl bei der sauren als auch alkalisch katalysierten Reaktion vollkommen gleich. Die Genauigkeit der Untersuchungen leidet sehr unter den Überlagerungen der einzelnen Reaktionsstufen, obwohl in letzter Zeit durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen während der Reaktion von sauren bzw. alkalischen Phenol-Formaldehyd-Gemischen es möglich erscheinen lassen einen genaueren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen<sup>1</sup>.

## 2. Phenole und andere Aldehyde.

Von weiteren Kondensationsreaktionen verschiedener Phenole und Aldehyde wird in der Literatur berichtet, jedoch in keinem Falle genaue Angaben über die verschiedenartige Wirksamkeit einzelner Kondensationsmittel gemacht.

*Phenol und Butyraldehyd.* Phenol und Butyraldehyd gibt mit 0,2÷1% HCl ein lösliches und schmelzbares Harz<sup>2</sup>.

*Phenol und Crotonaldehyd.* Phenol und Crotonaldehyd im molaren Verhältnis 1 : 3 liefern sowohl in Anwesenheit von Säure als auch von Basen harzähnliche Produkte<sup>3</sup>.

*Phenol und Benzaldehyd.* 47 g (1 Mol) Phenol und 39,25 g (0,75 Mol) Benzaldehyd werden mit 1% HCl (auf Phenol bezogen) 30 Minuten lang gekocht und das entstehende harzartige Produkt bei 150° getrocknet. Das Endprodukt zeigt den Charakter eines Novolaks. Die Ausbeute beträgt 140% auf Phenol bezogen.

Der Novolak läßt sich bei 205° teilweise zersetzen und gibt 41,1 g Destillat, welches zu 38% aus Phenol und zu 31% aus Benzaldehyd besteht.

Der mit Wasserdampf gereinigte Novolak zeigt einen Fp. 110° und das Molekulargewicht 191 (Rast) bzw. 147 (kryoskopisch). Es scheint daher ein Gemisch von *o*- und *p*-Oxydiphenylcarbinol vorzuliegen, wofür auch die Elementaranalyse sprechen würde.

Bei gleichen molaren Mengen von Phenol und Benzaldehyd werden beim zweistündigen Kochen mit HCl die selben Ergebnisse erzielt.

Ammoniak als Kondensationsmittel wirkt ähnlich wie HCl, jedoch ist die Ausbeute viel geringer (Reaktion des Ammoniaks mit Benzaldehyd dürfte die Ursache sein)<sup>4</sup>.

*Phenole und Furfurol.* Durch saure oder basische Kondensationsmittel erhält man unter wechselnden Bedingungen meist dunkel gefärbte, harzartige Produkte, die unter Umständen für lacktechnische Zwecke Verwendung finden<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> J. Soc. chem. Ind., Trans. 57, 189 (1938). — MANEGOLD, PETZOLDT: Kolloid-Z. 95, 59 (1941).

<sup>2</sup> LOSSEW, KOTRELEW, FEGINA: Chem. Zbl. 1938 II, 604.

<sup>3</sup> MAKSOBOW, ANDELIANOW: Chem. Zbl. 1934 I, 2361.

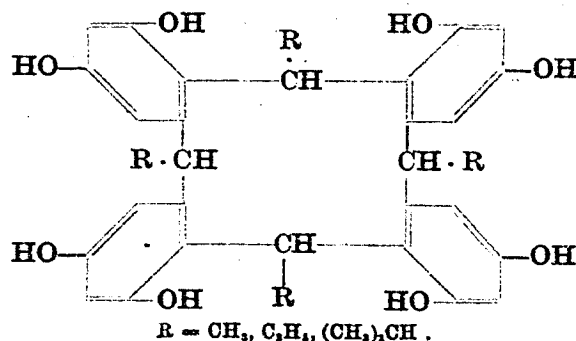
<sup>4</sup> LOSSEW, PETROW, KOTRELEW: Chem. Zbl. 1938 I, 2796.

<sup>5</sup> CARRICK, SLABAUGH: Amer. Paint J. 28, Nr. 23, 24, 56, Nr. 24, 24, 54 (1939). — ZONEW, JAWNEL: Chem. Zbl. 1933 I, 2181; Kunststoffe 25, 222 (1935).



Mit HCl in sehr verdünnter Lösung gelangt man in guter Ausbeute zum Oxyphenylfurylcarbinol<sup>1</sup>.

*Resorcin und aliphatische Aldehyde.* Läßt man auf *Resorcin Acetaldehyd*, *Propionaldehyd* oder *Isovaleraldehyd* in schwefelsaurer Lösung einwirken, so soll sich folgendes Produkt bilden<sup>2</sup>:



*Resorcin und Benzaldehyd.* Aus 2 Molek. Benzaldehyd und 1 Mol Resorcin bildet sich als erstes Reaktionsprodukt das Phenyl-(2,4-dioxyphenyl)-carbinol.

Dieses Carbinol ist in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich und gibt selbst durch Erhitzen auf 180° kein harzartiges Polykondensat. Erhitzt man jedoch das Carbinol (6 g) mit Benzaldehyd (3 g) und 0,01 g NaOH (10proz. alkoholische Lösung), so erreicht man nach 24 Stunden Harzbildung.

Das gleiche Harz gewinnt man durch zweistündiges Erhitzen der gleichen molaren Mengen Phenol und Aldehyd mit 0,5% alkoholischer NaOH in Stickstoffatmosphäre auf 100° oder in der Kälte durch Schütteln. Durch Ansäuern wird in beiden Fällen die Lösung zur Abscheidung des Harzes veranlaßt<sup>3</sup>.

Die Phenol-Aceton-Kondensationsprodukte scheiden in diesem Abschnitt aus, da keine katalytische Beeinflussung vorliegt<sup>4</sup>.

Als Abschluß sei noch auf die Unzahl der technisch wichtigen Patente zur Herstellung von Phenol-Aldehyd-Polykondensaten (Phenoplaste) hingewiesen, die im Rahmen dieses Abschnittes jedoch nicht Raum finden<sup>5</sup>.

### 3. Harnstoff und Formaldehyd.

Einblick in den Reaktionsablauf von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationen zu gewinnen, ist eine Frage der Kenntnis der Struktur der niedermolekularen Produkte. Harnstoff und Formaldehyd geben in den ersten Stufen der Kondensation unter verschiedenen Bedingungen und Konzentrationen sehr unterschiedliche Produkte, die meist instabiler Natur sind. Gerade hier spielen Wasserstoffionenkonzentrationen eine entscheidende Rolle, so daß die experimentellen Ausführungen stets mit besonderer Sorgfalt zu behandeln sind.

Im weiteren Verlauf der Reaktion unterliegen die Primärprodukte entweder weiteren Kondensationsreaktionen oder vermögen sich zu polymerisieren, was beides im praktischen Falle schwer zu unterscheiden ist.

Die einfachen Kondensations- bzw. Anlagerungsprodukte, die bisher in kristallisierter Form erhalten werden konnten, sind:

<sup>1</sup> Siehe Kunststoffe 23, 97 (1933).

<sup>2</sup> NIEDERL, VOGEL: J. Amer. chem. Soc. 62, 2512 (1940).

<sup>3</sup> MERTENS, FONTEYN: Bull. Soc. chim. Belgique 45, 186 (1936).

<sup>4</sup> BAKER, BESLY: J. chem. Soc. [London] 1929, 195, 1421. — DRP. 604406.

<sup>5</sup> Eine ältere Zusammenstellung findet sich bei NOUVEL: Die Industrie der Phenol-Aldehyd-Harze. Halle 1931. — Restliche Literatur im Chem. Zbl.

**Monomethylolharnstoff:**  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}^1$ . In eine auf  $5^\circ$  abgekühlte Lösung von 60 g Harnstoff (1 Mol) in 30 ccm Wasser mit 1,2 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  werden unter Rühren 75 ccm 39proz. *HCHO-Lösung* (1 Mol) innerhalb 5 Minuten eingetropft. Nach diesem Zusatz wird das Rühren noch einige Zeit fortgesetzt und hierauf  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Das abgeschiedene  $\text{BaCO}_3$  wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedunstet. Nach 48 Stunden bildet sich eine kristalline Masse, die aus viel Alkohol umkristallisiert werden kann. Fp.  $109 \div 111^\circ$ .

Man muß immer rechtzeitig neutralisieren, da sonst bei längerer Einwirkung der Reaktionsprodukte auch Dimethylolharnstoff entstehen kann.

**Dimethylolharnstoff:**  $\text{HOH}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}^1$ . 2,4 g kristallisiertes  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  werden in 155,8 ccm 38,5proz. *HCHO-Lösung* (2 Mole) eingetragen und unter Rühren bei  $25 \div 30^\circ$  60 g Harnstoff (1 Mol) allmählich zugesetzt. Nun wird erwärmt, bis der überschüssige *HCHO* entfernt ist, was meist nach 15 Minuten der Fall ist. Zur Neutralisation wird  $\text{CO}_2$  eingeleitet und ohne Filtration das Reaktionsgemisch im Exsiccator eingedunstet. Nach 24 Stunden wird der Brei in warmem 80proz. Alkohol aufgenommen, filtriert und das Filtrat abgekühlt. Es scheiden sich etwa 48 g kristallisierter Substanz ab. Diese wird durch mehrmaliges Umlösen in absolutem Alkohol gereinigt und liefert reinen Dimethylolharnstoff vom Fp.  $128^\circ$ .

Die alkoholische Mutterlauge der Rohsubstanz bildet beim Stehen nach einiger Zeit einen amorphen Körper (Fp.  $268^\circ$ , Zers.). Beim Erwärmen sintert Dimethylolharnstoff bei  $121^\circ$ , wird klar bei  $126 \div 128^\circ$  geschmolzen und bei  $137 \div 138^\circ$  wieder fest.

Die Produkte amorphem Charakters, die unter dem Sammelnamen „Methylenharnstoffe“ bekannt sind, dürften ein Gemisch verschiedener Polymerisationsstufen darstellen, was nach KADOWAKI<sup>2</sup> sehr wahrscheinlich erscheint.

Nach BOIS DE CHESNE<sup>3</sup> läßt sich ein Methylenharnstoff folgendermaßen herstellen:

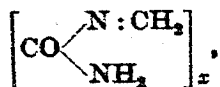
30 g Harnstoff (1 Mol) werden in 37,5 ccm 40proz. *HCHO* gelöst, wobei die Temperatur auf  $+5^\circ$  sinkt. Durch Zusatz von 0,5 ccm *HCl* tritt nach wenigen Minuten eine exotherme Reaktion ein, und das Gemisch erhitzt sich bis zum Sieden. Der ausfallende weiße Brei wird abfiltriert und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  einige Tage lang im Vakuum getrocknet. Das Endprodukt ist ein weißes, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver vom Fp.  $256 \div 260^\circ$ .

Die Frage der Konstitution von Methylenharnstoff wurde von verschiedenen Verfassern zu beantworten versucht, und es ist bisher keine endgültige Entscheidung zu treffen, welche Ansicht den wirklichen Verhältnissen vollkommen entspricht.

Nach LÜDY und HEMMELMAYR<sup>4</sup> soll Methylenharnstoff ein Polymeres folgender Struktur sein:



während THOMS<sup>5</sup> diese Formulierung findet:



die auch von SCHIBLER<sup>6</sup> grundsätzlich vertreten wird. Nach WALTER<sup>7</sup> können verschiedene Formen möglich sein, die mehr oder minder den genannten Bau-

<sup>1</sup> BOIS DE CHESNE: Kolloidchem. Beih. 36, 387 (1932). — EINHORN, HAMBURGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 27 (1908). — SCHEIBLER, TROSTLER, SCHOLZ: J. angew. Chem. 41, 1305 (1928). <sup>2</sup> Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 (1936).

<sup>3</sup> Kolloidchem. Beih. 36, 387 (1932).

<sup>4</sup> Mh. Chem. 10, 297 (1889); 12, 94 (1891).

<sup>5</sup> Chem. Zbl. 1897 II, 144.

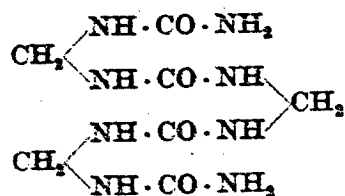
<sup>6</sup> SCHEIBLER, TROSTLER, SCHOLZ: Angew. Chem. 41, 1305 (1928).

<sup>7</sup> Trans. Faraday Soc. 32, 377 (1936).



Wird der reine Methylendiharnstoff einer weiteren Säurebehandlung ausgesetzt, so kann man einen Trimethylentetraharnstoff und einen Pentamethylenhexaharnstoff isolieren.

Trimethylentetraharnstoff:

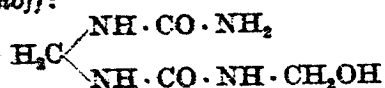


Man löst 10 g Methylendiharnstoff in 200 ccm Wasser und setzt einen Tropfen konzentrierte HCl zu. Nach wenigen Minuten tritt eine weiße Fällung auf. Nach 24 Stunden wird die Fällung abgetrennt, mit Wasser gut gewaschen, mit 1 l Wasser von 95° behandelt und sofort filtriert. Im Filtrat scheidet sich beim Abkühlen ein weißes Pulver ab. Ausbeute 2,97 g. Wird beim Erhitzen bei etwa 230° gelb.

Aus dem Rückstand gelingt es noch die Pentamethylenverbindung zu isolieren (Ausbeute 0,7 g). Diese beginnt bei 236° gelb zu werden (Zers.).

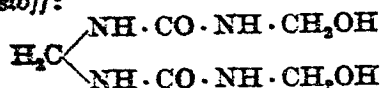
Weiter will KADOWAKI<sup>1</sup> Methylolmethylenharnstoffe bei Kondensation von Methylendiharnstoff mit HCHO erhalten haben, was er durch genaue Analyse der erhaltenen Produkte belegt.

Methylolmethylendiharnstoff:



5 g Methylendiharnstoff werden in 150 ccm Wasser gelöst und 0,1 g Ba(OH)<sub>2</sub> sowie 2,96 g Formalin (38,4proz.) zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird durch Einleiten von CO<sub>2</sub> das Barium gefällt und hierauf filtriert. Das Filtrat ergibt nach dem Eindampfen zur Trockene und Extraktion mit 60proz. Alkohol beim Erkalten 0,58 g weißes Pulver von oben angegebener Zusammensetzung.

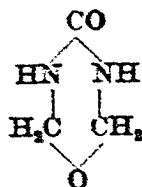
Methylenbismethylolharnstoff:



10 g Methylendiharnstoff werden in 200 ccm Wasser gelöst und 0,4 g Ba(OH)<sub>2</sub> mit 11,9 g Formalin (38,4proz.) zugesetzt. Nach 10 Minuten wird CO<sub>2</sub> eingeleitet und vom ausfallenden BaCO<sub>3</sub> sofort abfiltriert. Nach dem Abdampfen und Trocknen des Filtrates wird mit 60proz. Alkohol heiß ausgekocht, filtriert und abgekühlt. Man erhält 2,9 g Ausbeute.

Durch Erhitzen unter Druck verwandelt sich dieses Produkt in ein farbloses, durchsichtiges Harz von guter Wasserbeständigkeit.

Wird HCHO im Überschuss auf Harnstoff im alkalischen Medium einwirken gelassen, so erhält man einen Dimethylenätherharnstoff (Uron), für den folgende Formel aufgestellt wird:



Derivate dieses Produktes konnten aus substituierten Harnstoffen und HCHO hergestellt werden<sup>1</sup>.

Zusammenfassend geht aus den Arbeiten KADOWAKIS<sup>1</sup> hervor, daß die Methylenharnstoffe ein Gemisch polymerhomologer Kondensate aus HCHO und

<sup>1</sup> KADOWAKI: loc. cit. und Repts. Imp. Ind. Res. Laboratory, Osaka, Japan 7, Nr. 6 (1926); 18, Nr. 6 (1932); 14, Nr. 11 (1934); 16, Nr. 6 (1935).



Mit der Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration im Verlaufe der Harnstoff-HCHO-Kondensation hat sich CHESNE<sup>1</sup> eingehender beschäftigt. Die bei einzelnen Prozessen gefundenen Änderungen im  $p_H$ -Wert sind in der Abb. 7 graphisch festgehalten.

Dabei läßt sich bei einem Anfangs- $p_H < 7$  stets eine starke Erhöhung des Wertes im Verlaufe der Reaktion beobachten, der am Ende derselben wieder abnimmt, um jedoch keineswegs auf den ursprünglichen Wert zurückzukehren. Welche Erscheinungen hier in Betracht zu ziehen sind, wurde bisher in keiner Weise näher erkannt. Vielleicht können Versuche in genau bekannten Pufferlösungen hierüber Klarheit verschaffen. Vgl. z. B. Formelbild S. 537.

Ein  $p_H = 7$  erweist sich als die günstigste Bedingung, die man auch für die technische Durchführung von Polykondensationen des Harnstoffes mit Formaldehyd wählt<sup>2</sup>. Da jedoch H-Ionen unbedingt für die Harzbildung notwendig sind, bemißt man diese so, daß keine irreversible Fällung (Methylolmethylharnstoffe oder Methylharnstoffe) innerhalb einer bestimmten Reaktionszeit auftritt und neutralisiert kurz vor ihrem Eintreten.

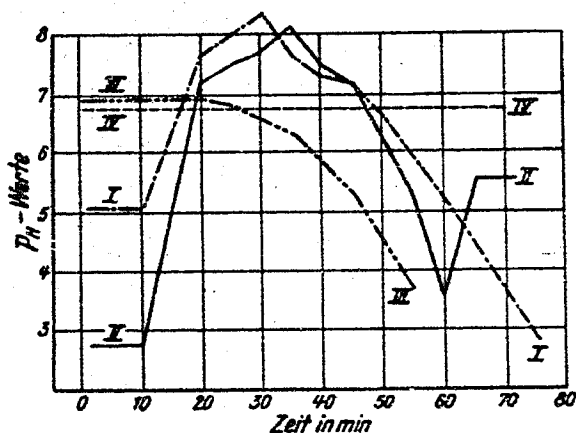


Abb. 7. Zeitliche Veränderung des  $p_H$ -Wertes bei Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationen.

Bei einem  $p_H = 8$  z. B. läßt sich gleichfalls ein Absinken des Wertes beobachten, dies steht aber nicht im Gegensatz zu den vorhin gemachten Bemerkungen, denn — wie schon erwähnt — findet eine Wasserstoffdisproportionierung beim Formaldehyd statt, wodurch ein Teil der Basen mit gebildeter Ameisensäure in Reaktion tritt und eine Änderung des  $p_H$ -Wertes verursacht<sup>3</sup>.

Bezüglich der irreversiblen Gelatinierung des Kondensates zu Methylharnstoffen muß gesagt werden, daß der kolloide Charakter der Fällung es nicht erlaubt, genaue Messungen der Wasserstoffionenkonzentration auszuführen, denn durch die adsorptiven Kräfte des Kolloids werden Änderungen im Reaktionsraum hervorgerufen, die selbst eine genaue Messung der Konzentration aller Reaktionsteilnehmer nicht gestatten.

Nach den bisherigen Versuchen scheint also folgendes festzustehen:

1. H-Ionen wirken sowohl *wasserabspaltend* (kettenbildend) als auch *HCHO-abspaltend*. Im Bereich des Optimums übertrifft die erstere Wirkung die letztere, es kommt also praktisch nur zu einer Kettenbildung (Optimum darf  $10^{-3}$  nicht überschreiten).
2. In Gegenwart von freien OH-Ionen, vielleicht auch bloß in Abwesenheit von H-Ionen, kann eine Bildung von Methylharnstoffen oder auch Methylolmethylharnstoffen *nicht* stattfinden, denn OH-Ionen wirken *nicht* HCHO-abspaltend, sondern *nur wasserabspaltend*. Es tritt auch Kettenbildung (niedere Glieder isoliert) ein. Weiter ist zu bemerken, daß OH-Ionen als Kettenbildner weniger wirksam sind als H-Ionen, somit allgemein ein  $p_H \cong 7$  stets zu Mono- und Dimethylolharnstoffen, ein  $p_H < 2$  nur zu Methylharnstoffen führen wird.

<sup>1</sup> Kolloidchem. Beih. 36, 387 (1932).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. GARNISCH, SCHTSCHERBAKOW: Chem. Zbl. 1935 II, 3443; 1939 II, 2716.

<sup>3</sup> Siehe z. B. PETROW u. a.: Chem. Zbl. 1937 I, 732.

3. Die HCHO-Gruppe, bzw. in der Form  $\text{CH}_2\text{OH}$ , die man als *lyokratische* Gruppe bezeichnen könnte, stabilisiert nicht nur die gleichzeitig gebildeten Methylenverbindungen, sondern *steigert* andererseits auch die Polymerisationsfähigkeit im eigenen Molekülverband, was sich am besten an Mono- und Dimethylolharnstoff zeigen läßt. Zum Beispiel polymerisieren der Methylolmethylenharnstoff und die Methylenharnstoffe kaum, oder mit anderen Worten, je nach der H-Ionenkonzentration und der Reaktionszeit werden hydrophile oder hydrophobe Produkte erhalten.

Über die Konstitution der polymeren Harnstoff-HCHO-Produkte<sup>1</sup> herrschen etwas verschiedene Meinungen, auf die aber im Rahmen dieses Abschnittes nicht eingegangen werden kann. CHESNE hat zwar in grundsätzlich der gleichen Form wie WALTER<sup>2</sup> die Polykondensate als linear gebaute Produkte angenommen, verwendet jedoch für den Reaktionsmechanismus ein anderes Schema bzw. die Arbeiten anderer Autoren als Unterlagen<sup>3</sup>. Eine neuere Arbeit von TSUBUTA<sup>4</sup> berichtet über eine Möglichkeit, die *Verzweigung* aus dem Verhältnis  $\text{N}:\text{CH}_2\text{O}$  analytisch zu ermitteln.

Von nicht zu unterschätzendem Wert ist die Feststellung von Methylamin beim thermischen Abbau und der Nachweis der Entstehung von Produkten peroxydischen Charakters beim oxydativen Eingriff in den Bau polymerer Produkte. Besonders hervorzuheben ist der synthetische Versuch, derartige Peroxyde aus Harnstoff-HCHO-Kondensationsprodukten zu gewinnen, was KADOWAKI<sup>5</sup> gelungen ist. Leider sind entsprechende Vergleiche der gebildeten Peroxyde mit den durch Abbau erhaltenen bisher unterblieben.

Es muß am Ende dieses Abschnittes in gleicher Weise wie beim vorhergehenden beim bloßen Hinweis bleiben, die technische Verwirklichung der Harnstoff-HCHO-Kondensationen aus der zahlreichen Literatur im Zentralblatt zu entnehmen.

#### 4. Harnstoff und andere Aldehyde.

In der Literatur scheint nur die untersuchte Kondensation von Harnstoff und Furfurol in Anwesenheit von Säure auf<sup>6</sup>. Für den Reaktionsverlauf wurden keine grundsätzlichen Änderungen gefunden. Es werden Difurylmethylolharnstoff und Difuryldimethylenharnstoff beschrieben.

#### 5. Thioharnstoff und Formaldehyd.

Auch diese Kondensation kann in Analogie zu den entsprechenden Reaktionen des Harnstoffs mit HCHO gestellt werden<sup>7</sup>.

#### 6. Anilin und Formaldehyd.

Im Gegensatz zu den Harnstoff-HCHO-Kondensationsprodukten, wo als Zwischenstufen die durch Anlagerung von HCHO-Molekeln entstehenden Methylolverbindungen aufscheinen, bilden sich bei der Reaktion zwischen Anilin und Formaldehyd direkte Kondensationsprodukte, deren Struktur wieder von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist.

<sup>1</sup> Darunter sind in diesem Falle die harzartigen härtbaren Polykondensate (Aminoplaste) zu verstehen.

<sup>2</sup> WALTER, GEWING: Kolloidchem. Beih. 34, 163 (1932).

<sup>3</sup> SCHEIBLER u. a.: Angew. Chem. 41, 1305 (1928).

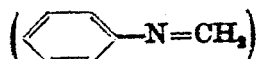
<sup>4</sup> J. Soc. chem. Ind. Japan, Sect. B. 43, 366 (1941).

<sup>5</sup> Bull. Chem. Soc. Japan 11, 248 (1936).

<sup>6</sup> MANGINI: Boll. Sci. Fac. chim. Ind. Bologna 1940, 29; Chem. Zbl. 1940 I, 2074.

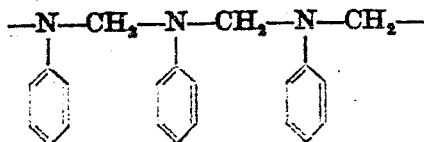
<sup>7</sup> WALTER, OESTERREICH: Kolloidchem. Beih. 34, 115 (1932). — Auch EINHORN, HAMBURGER: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 24 (1908). — DRP. 615400.

Als erstes Zwischenprodukt dürfte sich in allen Fällen Methylenanilin

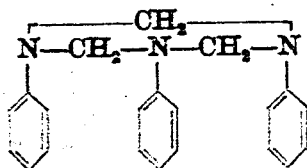


bilden, wie aus verschiedenen Arbeiten hervorgeht<sup>1</sup>.

Bei Anwesenheit von geringen Säuremengen, aber auch im neutralen Medium, vermögen sich Anilin und HCHO sofort zu polymeren Azomethinen

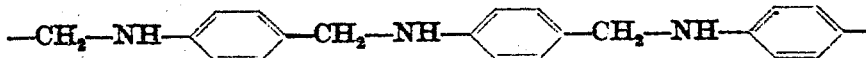


zu vereinigen, wobei als Zwischenprodukt sich Anhydroformaldehydanilin

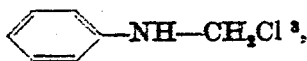


bilden soll<sup>2</sup>. Die Azomethin-Polymeren besitzen kolophonumartige Konsistenz, sind bei höherer Temperatur unbeständig und zur Herstellung von plastischen Massen ungeeignet.

Wird hingegen bei der Kondensation ein größerer Säureüberschuß angewandt, so tritt Polykondensation unter Brückenbindung zwischen der CH<sub>2</sub>-Gruppe und dem Benzolkern in *p*-Stellung ein.

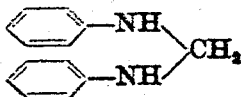


Primär entsteht aus dem Methylenanilin mit HCl z. B. das Exochlormethylanilin,



welches leicht wieder die Säure abspaltet und nicht mehr in Methylenanilin, sondern in Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol bzw. in seine polymere Form übergeht.

Läßt man 1 Mol Anilin mit 1 Mol Formaldehyd in alkalischer Lösung miteinander reagieren, so lagert sich das sich bildende Methylenanilin sofort an überschüssiges Anilin an, und man erhält Methylen-diphenyldiimid,



welches beim Erhitzen mit Anilinsalzen eine Umwandlung und Spaltung zu Diaminodiphenylmethanderivaten erleidet, die sich ihrerseits bei der Reaktion mit HCHO wie Anilin verhalten<sup>4</sup>.

Die nachfolgende Übersichtstabelle möge den Reaktionsverlauf in den verschiedenen Medien wiedergeben:

<sup>1</sup> Vgl. z. B. FREY: Helv. chim. Acta 18, 491 (1935).

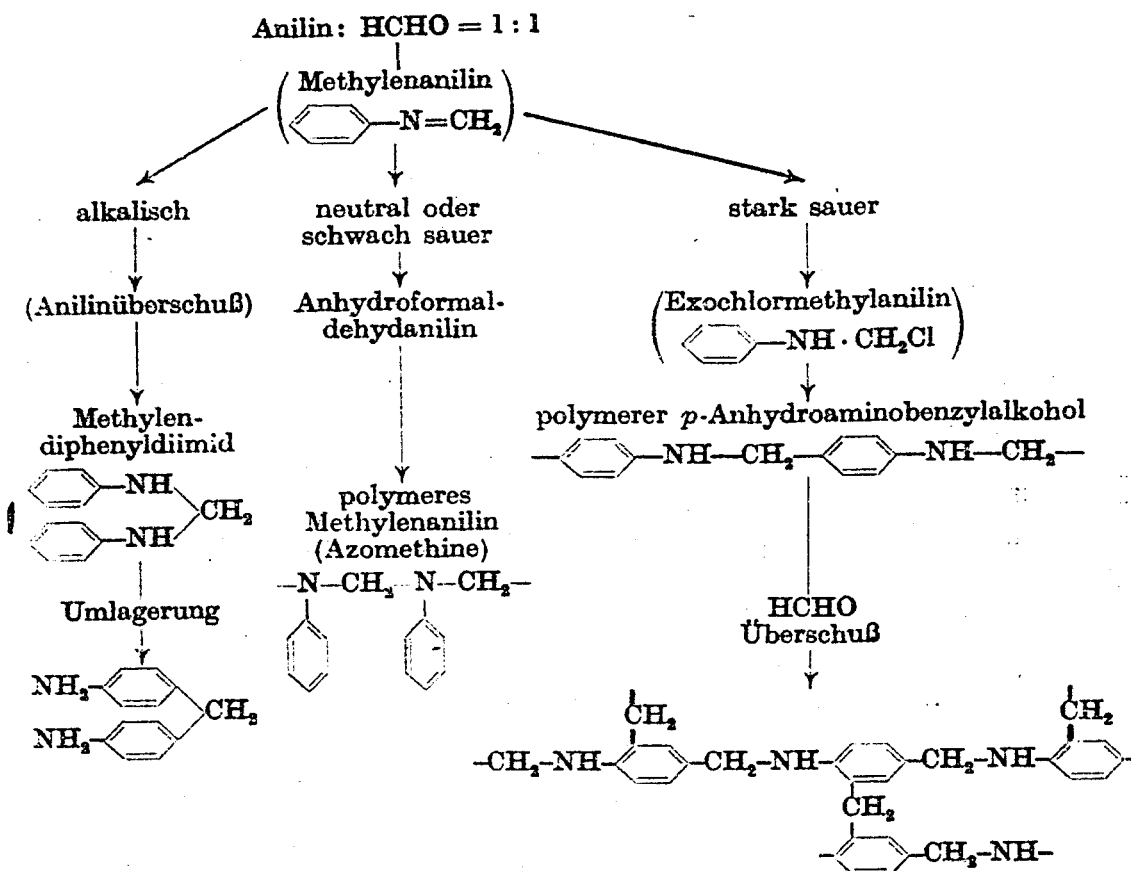
<sup>2</sup> TOLLENS: Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 657 (1884). — MILLER, FLÖCKL: Ebenda 25, 2020 (1892).

<sup>3</sup> Vgl. THIELE, WEIL: Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1650 (1895) — BYTHERIER: Chem. Zbl. 1929 II, 2514.

<sup>4</sup> FREY: loc. cit. — PRATESI: Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 71 (1885), Referate.

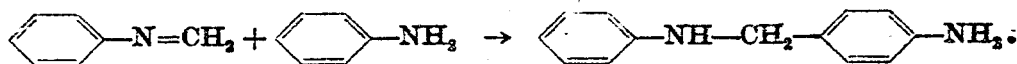


Tabelle 3.

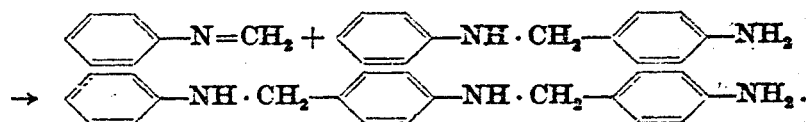


An einigen Beispielen sollen die einzelnen Reaktionen erläutert werden:

Läßt man auf 1 Mol *Anilin* in Gegenwart von 1-2% Säure etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Mol (jedoch weniger als 1 Mol) *HCHO* einwirken, so erhält man ölige oder harzige Massen, die nach dem Neutralisieren mit Wasserdampf kein Anilin abgeben. Das erhaltene Produkt zeigt die Eigenschaften eines *p*-aminobenzylanilinderivates, ein Grenzfall, der durch folgende Formeln zum Ausdruck kommt:



Das gleiche Bild erhält man, wenn man Anhydroformaldehydanilin mit überschüssigem Anilin zur Reaktion bringt. Wird der Anilinüberschuß verringert, so wird das gebildete *p*-Aminobenzylanilin an das Methylenanilin, welches bei der Reaktion als Zwischenprodukt entsteht, angelagert, und es können sich drei- oder mehrkernige Basen mit immer länger werdenden Ketten bilden.



Man muß daher folgende Grenzfälle im *sauren* Medium unterscheiden:

- a) Anilin und Formaldehyd im molaren Verhältnis 1 : 0,5 führt zur Bildung von Aminobenzylanilin,
- b) Anilin und Formaldehyd im molaren Verhältnis 1 : 1 führt zur Bildung polymerhomologer Anhydro-*p*-aminobenzyl-alkohole<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. DRP. 562440, 565634, 602684.

Für die Darstellung mehrkerniger Benzylaminbasen gibt FREY<sup>1</sup> eine Vorschrift:

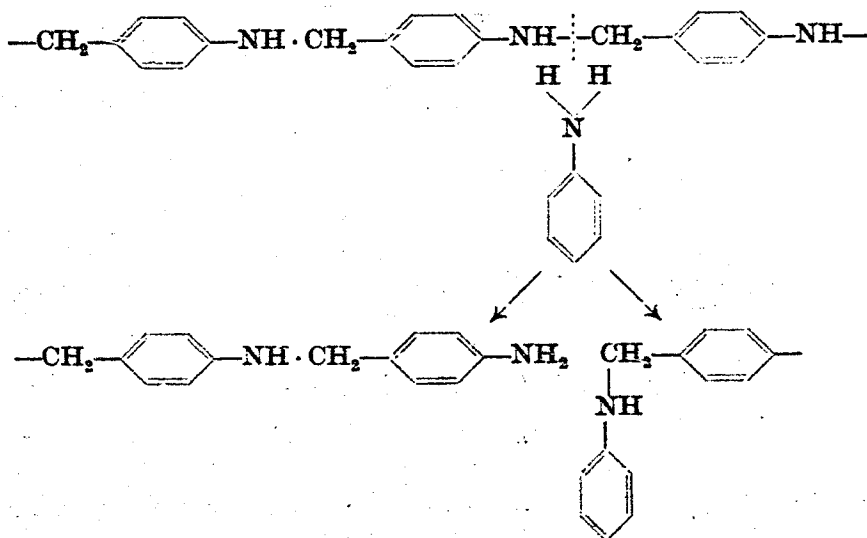
410 g 40proz.  $HCHO$  (5 Mol) werden bei  $60^\circ$  in 1023 g *Anilin* (11 Mol) eingetragen; dabei steigt die Temperatur auf  $70^\circ$ , und das bei der Kondensation frei werdende Wasser scheidet sich sofort ab. Das sich bildende Anhydroformaldehydanilin bleibt im überschüssigen *Anilin* gelöst. Nunmehr werden unter gutem Rühren 50 ccm konzentrierte  $HCl$  zugesetzt und durch Kühlen die Temperatur auf  $70^\circ$  gehalten. Nach einer Stunde fügt man 500 ccm  $n Na_2CO_3$ -Lösung zu und bläst mit Wasserdampf aus dem schwach alkalischen Reaktionsgemisch das überschüssige *Anilin* ( $252\text{ g} = 2,7\text{ Mol}$ ) ab. Der Rückstand bildet ein braunes, dickes Öl, welches, ohne zu kristallisieren, beim Erkalten erstarrt. Es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Nachgewiesen konnten 5  $CH_2$ -Gruppen und 8,3 Anilinreste werden, während das mittlere Molekulargewicht zu 375 gefunden wurde.

Erhitzt man wässrige *Anilinsalzlösungen* mit weniger als der äquimolekularen Menge  $HCHO$  auf  $70 \div 80^\circ$  und neutralisiert nach einer halben Stunde, so ist *kein* freies *Anilin* nachweisbar. Scheinbar haben sich Basen gebildet, die einen ähnlichen Aufbau wie die Aminobenzylanilinbasen aufweisen.

Erniedrigt man hingegen die Reaktionstemperatur und neutralisiert nach 30 Minuten, dann fällt Anhydro-*p*-aminobenzylalkohol aus, und *freies* *Anilin* entsteht. Läßt man jedoch 1–2 Tage stehen oder erhitzt auf  $80^\circ$  und neutralisiert dann, so sind wieder Benzylaminbasen gebildet worden. Freies *Anilin* ist jetzt nicht mehr vorhanden.

Es kann, nach den Versuchen zu schließen, nur das *Anilin* im Überschuß in die Reaktion eingreifen, und zwar als abbauender Faktor:



Das Ausmaß des Abbaues ist der Menge des überschüssigen *Anilins* proportional; er kann auch mit anderen aromatischen Aminen durchgeführt werden. Sonderbarerweise wirken auch Phenole in diesem Sinne abbauend, nur entstehen dabei Oxybenzylaminbasen<sup>1</sup>.

Für technische Prozesse wird stets ein *Überschuß* von  $HCHO$  (Vernetzung der Ketten) verwendet, um Preßharze thermoplastischer Natur zu erhalten<sup>2</sup>.

Hinsichtlich der Beziehungen zwischen Struktur und Kondensationsverlauf bei weiteren aromatischen Aminen dürften ähnliche Verhältnisse zu erwarten

<sup>1</sup> Helv. chim. Acta 18, 491 (1935).

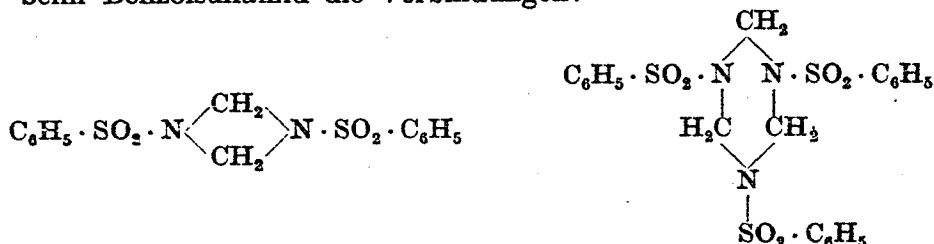
<sup>2</sup> Siehe DRP. 559324, 594926, 607977; F. P. 683914; A. P. 1999069; E. P. 415455.

sein, jedoch ist auf die durch die Substituenten in Benzolkern hervorgerufene andere Reaktionsfähigkeit Rücksicht zu nehmen. Diesbezügliche Arbeiten scheinen in der Literatur nicht auf. An dieser Stelle soll noch die Arbeit über die Kondensation von *Anilin* und *Butyraldehyd* zu einem Dimeren unter der Einwirkung von Natriumcarbonat Erwähnung finden<sup>1</sup>.

### 7. Arylsulfamide und Formaldehyd.

Arylsulfamide, z. B. *Benzolsulfamid*, vermögen mit *HCHO* Kondensationsprodukte zu geben, wobei entweder zwei oder drei Moleküle jedes einzelnen Reaktionspartners darin vertreten sind. Die Kondensation erfolgt zwar unter dem Einfluß von Säuren bzw. H-Ionen<sup>2</sup>, jedoch ist ihre Wirkung im Vergleich zu den bei den Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationen beobachteten um vieles geringer. Es scheint daher im vorliegenden Falle kein reiner Kondensationsprozeß vorzuliegen, sondern ein Mischprozeß, bei dem schrittweise Kondensation und eigentliche Polymerisation von primär entstandenen Methylenverbindungen abwechseln.

Die Strukturfragen können keineswegs als geklärt angesehen werden, auch wenn es gelungen ist, definierte Produkte zu isolieren. Zum Beispiel fand MAGNUS-LEXY<sup>2</sup> beim Benzolsulfamid die Verbindungen:



wobei im ersteren Falle bezüglich der Struktur Zweifel auftauchen können. Eingehendere Untersuchungen, die aber eines genauen Strukturbeweises in allen Fällen entbehren, wurden von WALTER und Mitarbeitern unternommen<sup>3</sup>. Lediglich der Nachweis, daß die Verkettung der einzelnen Bausteine (Sulfamide) nur über die Aminogruppe und nicht über eine Methylenbrücke zwischen Benzolkernen erfolgt, darf als gesichert gelten.

Das Molekulargewicht der entstehenden Polykondensate ist in allen Fällen niedrig, und das Molekül enthält nur eine geringe Anzahl von Bausteinen.

Sulfamid-Formaldehyd-Polykondensate besitzen bisher beschränktes technisches Interesse, das sich bloß auf die Verarbeitung des Nebenproduktes der Saccharingewinnung (*p*-Toluolsulfamid) ausdehnt<sup>4</sup>.

### 8. Weitere Kondensationen von Aminen oder Amiden<sup>5</sup>.

Von weiteren nennenswerten Aminogruppen enthaltenden und mit Formaldehyd Polykondensationen eingehenden Stoffen wären zu nennen: *Melamin*, *Ammelin*, *Benzoguanamin*, *Guanidin*, *Diaminochinazolin*, *Cyanurtrihydrazid*, *Guanazol* usw., worüber jedoch in der Literatur keine Einzelheiten (ausgenommen Patente) zu finden sind.

<sup>1</sup> KHARASH, RICHLIN, MAYO: J. Amer. chem. Soc. 62, 494 (1940).

<sup>2</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2148 (1893).

<sup>3</sup> Kolloidchem. Beih. 40, 1, 29 (1934); 37, 343, 378, 385 (1933). — Vgl. auch McMASTER: J. Amer. chem. Soc. 56, 204 (1934).

<sup>4</sup> Zum Beispiel gibt Formaldehyd mit *p*-Toluolsulfamid ein cyclisch gebautes Trimeres (siehe obige Formel) vom Fp. 169,5°. — Vgl. E. P. 417798.

<sup>5</sup> Zum Beispiel WUYTS, LACOURT: Bull. Soc. chim. Belgique 48, 165 (1939) (Thioarylhidrazide und HCHO). — E. P. 420524.

9. Makrocyclische Ester<sup>1</sup>.

Durch Kondensation von *Hydrochinondiessigsäure* mit verschiedenen *Glykolen* gelangt man nicht zu den erwarteten monomeren Estern cyclischer oder linearer Form, sondern zu polymeren Produkten.

Werden äquivalente Mengen von Hydrochinondiessigsäurediäthylester und einem Glykol und einem Kristall von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf  $190^\circ$  3 Stunden lang erhitzt, so erhält man Polymere von z. B. Tetramethylenhydrochinondiacetat (Fp.  $45 \div 50^\circ$ ), Hexamethylenhydrochinondiacetat (Fp.  $50 \div 55^\circ$ ), Dekamethylenhydrochinondiacetat (Fp.  $60 \div 65^\circ$ ).

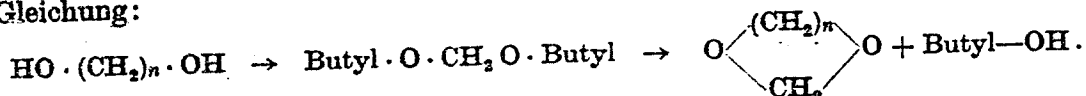
Es entstehen hochmolekulare Ringsysteme, die man auch bei *Resorcindiessigsäure* beobachten kann.

Auf gleiche Weise wie eine Polykondensation erreicht man mit  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eine Depolymerisation (Erhitzen auf  $270^\circ$  bei 1 mm).

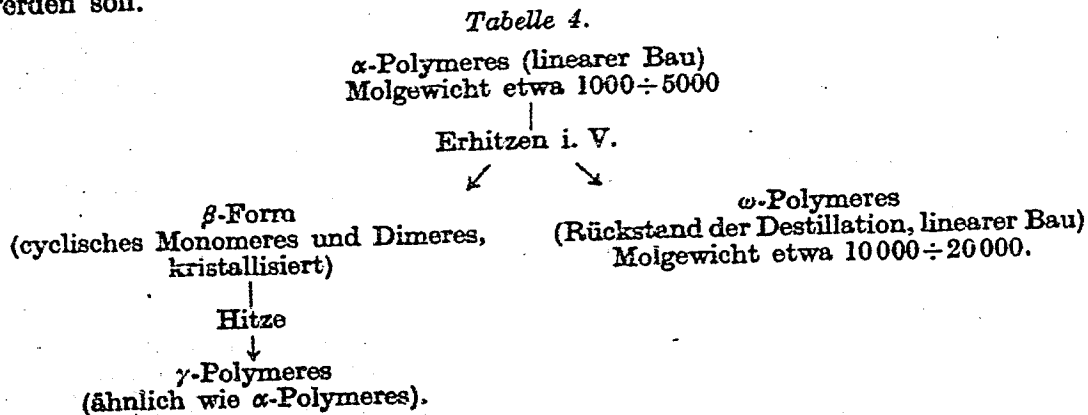
Über den eigentlichen Reaktionsmechanismus besteht noch keine Klarheit.

10. Polyformale cyclischer Natur<sup>2</sup>.

*Dibutylformal* und *Glykole* liefern in Anwesenheit eines Katalysators ( $\text{FeCl}_3$ , *Camphersulfosäure*) beim Erhitzen cyclische bzw. polymere Formale nach der Gleichung:



Aus Tri- und Tetramethylenglykol entstehen so die cyclischen Monomeren, während Pentamethylenglykol und höhere Glykole sich zu polymeren Produkten, den sogenannten  $\alpha$ -Polyformalen, umsetzen. Diese lassen sich bei  $230^\circ$  im Vakuum teils in cyclische Monomere oder Dimere ( $\beta$ -Formen), teils in  $\omega$ -Polymere umwandeln, was zum besseren Verständnis in nachstehender Tabelle 4 erklärt werden soll.



An Hand eines Beispiels möge der Reaktionsverlauf praktisch vor Augen geführt werden:

Äquivalente Mengen von *Dibutylformal* und *Dekamethylenglykol* (letzteres mit 5% Überschuß) werden nach Zusatz von 0,1 g  $\text{FeCl}_3$  bei  $165 \div 200^\circ$   $3\frac{1}{2}$  Stunden, zuletzt im Vakuum erhitzt. Das entstehende  $\alpha$ -Polymere stellt ein hellbraunes, hartes Wachs dar (Fp.  $56 \div 57^\circ$ , Molgewicht 2190), das in 98proz. Ausbeute erhalten wird. Es ist in Chloroform, Benzol und Xylol leicht löslich, in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen unlöslich.

<sup>1</sup> SPANAGEL, CAROTHERS: J. Amer. chem. Soc. 57, 929, 935 (1935).

<sup>2</sup> HILL, CAROTHERS: J. Amer. chem. Soc. 57, 925 (1935).

Das  $\omega$ -Polymere (Rückstand) ist eine zähe, lederähnliche Masse. Das  $\gamma$ -Polymere entsteht aus dem cyclischen  $\beta$ -Produkt (cyclisches Dimeres, Fp. 93–94°) durch Erhitzen auf 150° unter Zusatz einer Spur Camphersulfosäure. Nach einiger Zeit wird die Masse viscos und der Geruch des cyclischen Monomeren tritt auf. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet, das gebildete harte Wachs wird aus Benzol umkristallisiert und stellt hierauf ein mikrokristallines Pulver vom Fp. 58–59° und Molgewicht 2580 dar.

Die cyclischen Monomeren und Dimeren können leicht unterschieden werden; denn letztere sind stets geruchlos.

In der Literatur werden die Polyformale von *Pentamethylen-*, *Hexamethylen-*, *Nonamethylen-*, *Decamethylen-*, *Tetradecamethylen-* und *Octadecamethylenglykol* beschrieben<sup>1</sup>.

## 11. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Alkylenhalogenide.

*Äthylenhalogenide* (auch Homologe und *Olefine*) und *Aromaten* reagieren unter der Einwirkung von  $AlCl_3$  („polymere FRIEDEL-CRAFTSSche Reaktion“) zu technisch wichtigen Polykondensationsprodukten, die unter dem Namen „AXF“ bekannt sind<sup>2</sup>. Genauere Untersuchungen über diese Reaktion liegen nicht vor, doch ist bekannt, daß der Kunststoff eine reine Paraverbindung darstellt.

<sup>1</sup> Siehe HILL, CABOTHERS: loc. cit.

<sup>2</sup> Vgl. SHINKLE, BROOKS, CADY: Ind. Engng. Chem. 28, 275 (1936). — Amer. P. 2016027.