

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Umsetzungen an höhermolekularen, molekulareinheitlichen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten¹

Von H. KÄMMERER und H. SCHWEIKERT²

(Eingegangen am 23. September 1959)

Herrn Prof. Dr. STEFAN GOLDSCHMIDT zum 70. Geburtstag gewidmet

ZUSAMMENFASSUNG:

An in eindeutiger Synthese und im präparativen Maßstab zugänglich gewordenen höhermolekularen, molekulareinheitlichen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten (Mol.-Gew. bis zu 1500) wird die Acetylierung, die Umsetzung mit Diphenylcarbamidsäure-chlorid zu Poly-[N-diphenyl-]urethanen und mit Formaldehyd und Dimethylamin zu MANNICH-Basen untersucht. Bei den zwei ersten Umsetzungen wird mit Hilfe der Elementaranalyse bzw. der Acetylbestimmung sowie der UR-Spektren zu unterscheiden versucht, ob alle Hydroxygruppen einer Molekel umgesetzt werden können. Die Elementaranalysen der erhaltenen MANNICH-Basen zeigen, daß eine vollständige Einführung von Endgruppen (kettenanaloge Umsetzung) gelungen ist.

SUMMARY:

Higher and molecularly uniform phenol formaldehyde condensates (mol.wt. up to 1500) were systematically synthesized on a preparative scale. The acetylation, reaction of diphenylcarbamoyl chloride to poly-[N-diphenyl-]urethanes and with formaldehyde and dimethylamine to MANNICH-bases, were investigated. In the first two reactions, it was investigated by means of elementary analysis, acetyl determination and the infrared spectra, if all the hydroxy groups in a molecule reacted. The elementary analysis of the obtained MANNICH-bases showed that a complete introduction of terminal groups (chain analog reaction) was successful.

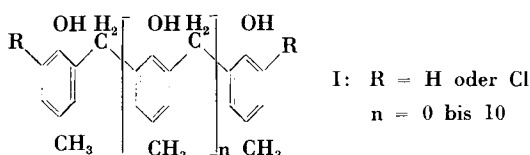
1. Einleitung

Bei der Reaktion von Phenolen mit Formaldehyd entstehen oft Produkte, die ein mit heutigen Mitteln unentwirrbares Gemisch verschiedener Strukturen und verschiedener Molekulargewichte darstellen. Um nun eindeutig und leichter den Zusammenhang zwischen Konstitution oder Molekulargewicht mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften

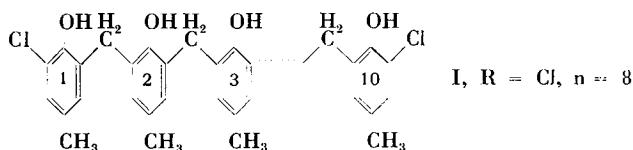
¹) V. Mittell. über molekulareinheitliche Phenol-Formaldehyd-Kondensate mit einheitlicher Konstitution. IV. Mittell.: H. KÄMMERER und M. DAHM, *Kunststoffe-Plastics* **6** (1959) 1.

²) H. SCHWEIKERT, Teil der Dissertation, Mainz 1959, D. 77.

festzustellen, kann man polymerhomologe Reihen von Verbindungen aufbauen, deren Konstitution vollständig bekannt ist. Dies hat M. KOEBNER³⁾ schon 1933 erkannt und p-Kresol mit Formaldehyd so kondensiert, daß hierbei vollständig definierte organische Verbindungen entstanden (I, R = H, n = 0 bis 5). Die KOEBNERSchen Darstellungsversuche konnten entweder nicht mehr reproduziert⁴⁾ oder die Verbindungen nur mühsam in kleinen Mengen erhalten werden⁵⁾. Nunmehr sind diese und ähnlich gebaute Verbindungen in eindeutiger Synthese und im präparativen Maßstab zugänglich geworden⁶⁾.



An den so erhaltenen Verbindungen wurden verschiedene Umsetzungen untersucht. Während man z. B. bei zu 90 % acetyliertem p-Kresol die nicht umgesetzten 10 % leicht vom gewünschten Reaktionsprodukt abtrennen kann, ist es unwahrscheinlich, daß z. B. bei einer sogenannten Zehnkernverbindung (I, R = Cl, n = 8), die zu 90 % acetyliert worden ist, 90 % einer Probe vollständig und der Rest nicht acetyliert sind.



Vielmehr wird der größere Teil des Produkts neun acetylierte und eine freie Hydroxygruppe besitzen. Ferner erhebt sich die Frage, welcher p-Kresolbaustein der Zehnkernverbindung die freie Hydroxygruppe besitzt.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde versucht, die höhermolekularen, molekulareinheitlichen p-Kresol-Formaldehyd-Kondensate erstens ohne Abbau (polymeranalog) und zweitens derart umzusetzen, daß

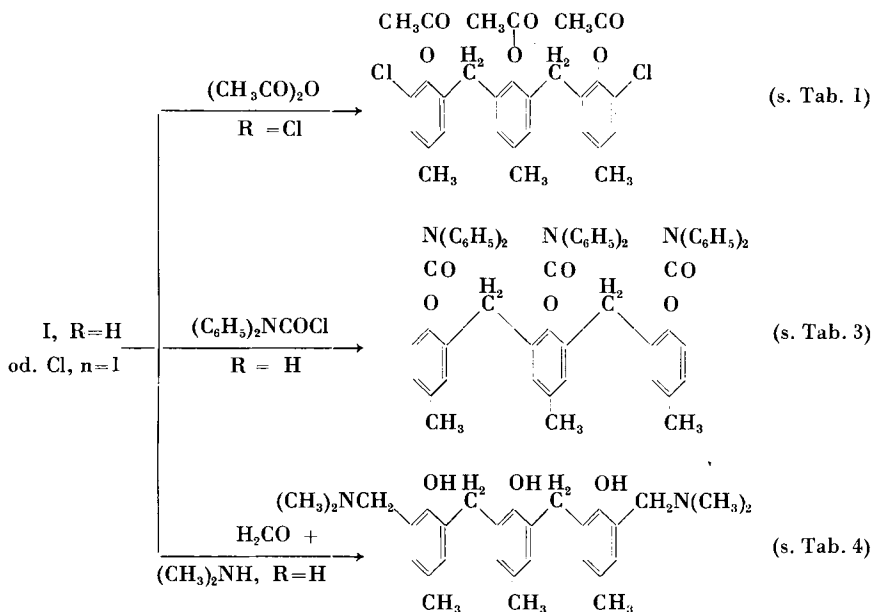
³⁾ M. KOEBNER, Angew. Chem. **46** (1933) 251.

⁴⁾ R. BARTHEL, Dissertation, Leipzig 1936, S. 37f.; A. ZINKE, F. HANUS und E. ZIEGLER, J. prakt. Chem. (2) **152** (1939) 127.

⁵⁾ R. F. HUNTER, R. A. MORTON und A. T. CARPENTER, J. chem. Soc. (London) **1950**, 441.

⁶⁾ H. KÄMMERER und W. RAUSCH, Makromolekulare Chem. **24** (1957) 152; H. KÄMMERER und H. LENZ, ebenda **27** (1958) 162; H. SCHWEIKERT, Diplomarbeit Univ. Mainz, 1957.

alle Hydroxygruppen in einer Molekel umgesetzt sind. Die erste Forderung kann leicht eingehalten werden. Die Erfüllung der zweiten Forderung wurde mit Hilfe von Elementaranalysen bzw. Acetylbestimmungen sowie mit Hilfe von UR-Spektren geprüft. Das folgende Reaktionsschema gibt die hauptsächlich untersuchten Umsetzungen am Beispiel I.



2. Acetylierung

Die Acetylierung wurde durch Kochen am Rückfluß mit einem großen Überschuß an Acetanhydrid, in dem die untersuchten Verbindungen löslich sind, und ohne einen weiteren Zusatz durchgeführt. Die Reinausbeute an peracetyliertem Produkt, in dem alle Hydroxygruppen umgesetzt sind, beträgt 30 bis 70 %. Von den untersuchten Acetylierungen sind Elementaranalysen und Acetylwerte der Acetylderivate von I, R = Cl und n = 0 bis 10 ausgewählt und in Tab. 1 enthalten.

Je höhermolekularer die Verbindungen werden, um so mehr nähern sich die berechneten C- und H-Werte von Glied zu Glied der polymerhomologen Reihe, so daß die Unterschiede in den Fehlerbereich der Bestimmungen fallen. Die berechneten Chlorwerte unterscheiden sich noch stark innerhalb aufeinander folgender Glieder der homologen Reihe bis zur sogenannten Zwölkernverbindung (I, R = Cl und n = 10), werden

Tab. 1. Acetylprodukte der Verbindungen I, R = Cl und n = 0 bis 10

n	Summenformel	Mol.-Gew.	Schmp.**) [°C]	% C a) ber.	% H b) gef.	% Acetyl	% Cl
0	C ₁₉ H ₁₈ Cl ₂ O ₄	382	114	a) 59,73 b) 59,77	4,75 4,71	22,53 22,28 L*) 22,96 L	18,56 18,42
1	C ₂₉ H ₂₈ Cl ₂ O ₆	544	103	a) 64,14 b) 63,85	5,19 4,68	23,78 20,59 S*)	13,06 —
2	C ₃₉ H ₃₈ Cl ₂ O ₈	706	130	a) 66,34 b) 66,28	5,42 5,47	24,37 23,73 L	10,04 10,03
3	C ₄₉ H ₄₈ Cl ₂ O ₁₀	868	145	a) 67,81 b) 67,56	5,57 5,41	24,80 24,21 L	8,18 8,09
4	C ₅₉ H ₅₈ Cl ₂ O ₁₂	1030	165	a) 68,79 b) 68,89	5,67 5,70	25,07 24,48 L	6,88 6,21
5	C ₆₉ H ₆₈ Cl ₂ O ₁₄	1192	168	a) 69,52 b) 69,41	5,74 5,84	25,27 25,55 S 24,96 L	5,94 5,98
6	C ₇₉ H ₇₈ Cl ₂ O ₁₆	1354	244–246	a) 70,07 b) 70,48	5,80 5,93	25,43 23,94 L	5,23 4,59
7	C ₈₉ H ₈₈ Cl ₂ O ₁₈	1516	194–197	a) 70,51 b) 70,82	5,84 6,07	25,55 24,60 L	4,67
8	C ₉₉ H ₉₈ Cl ₂ O ₂₀	1678	251–253	a) 70,86 b) 71,12	5,88 5,91	25,65 24,28 L	4,22 —
9	C ₁₀₉ H ₁₀₈ Cl ₂ O ₂₂	1840	222–224	a) 71,14 b) 71,50	5,91 6,12	25,7 27,0 L	3,85 —
10	C ₁₁₉ H ₁₁₈ Cl ₂ O ₂₄	2002	212	a) 71,39 b) 71,87	5,94 5,86	25,80 23,29 L	3,54 —

*) L = Aufschluß mit methanol. Lauge; S = mit Schwefelsäure.

**) Von n = 2 an sind die meisten Schmp. Tauchschmelzpunkte.

Tab. 2. Streuung der gefundenen Acetylwerte in Abhängigkeit vom Aufschluß bei Acetyl-derivaten der Verbindungen I, R = Cl (s. Tab. 1) bzw. R = H und n = 2, 3 und 5. Die zusammengehörigen Bestimmungen wurden an ein und derselben Probe durchgeführt

Verbindung	Ber. Acetylwert (%)	Gef. (%) nach Aufschluß mit	
		methanol. Lauge	Schwefelsäure
C ₃₉ H ₂₅ O ₅ (CH ₃ CO) ₅	26,94	26,03	24,47; a) 23,85
C ₅₅ H ₄₉ O ₇ (CH ₃ CO) ₇	26,83	25,75	6,96; 13,36 14,03; 14,20
C ₃₁ H ₂₆ O ₄ Cl ₂ (CH ₃ CO) ₄	24,37	23,73	8,11; 17,20
C ₅₅ H ₄₇ O ₇ Cl ₂ (CH ₃ CO) ₇	25,27	24,96	b) 3,42; 7,23 c) 23,12; 25,55

a) Nach nochmaligem Umkristallisieren; b) 1. Fraktion und c) 2. Fraktion besitzen identische C-, H- und Cl-Analysen, die gut mit den berechneten (s. Tab. 1) übereinstimmen.

aber bei dem angewendeten Aufschluß (nach SCHÖNIGER) um so unsicherer, je kleiner der Halogengehalt wird. Zieht man die Acetylbestimmung hinzu, so macht sich die Art des Aufschlusses bei der Acetylbestimmung, die nach E. WIESENBERGER durchgeführt wurde, störend bemerkbar, wie Tab. 2 zeigt.

Elementaranalysen und gefundene Acetylwerte können demnach besonders bei höhermolekularen Verbindungen nicht zur Entscheidung dienen, ob peracetylierte Produkte vorliegen. Deshalb wurden von den Acetylderivaten noch UR-Spektren aufgenommen⁷⁾. Wie die Spektren a der Abb. 1 zeigen, ist hierfür die KBr-Preßlingmethode ungeeignet.

Denn auch der geringe Wassergehalt der KBr-Preßlinge verursacht eine für Hydroxygruppen sehr charakteristische und sehr empfindliche Bande zwischen 3571 bis 3226 cm^{-1} . Es können so nicht umgesetzte Hydroxygruppen der Acetylderivate vorgetäuscht werden (Spektren a der Abb. 1). Wie im Vergleich hierzu die Spektren derselben in Schwefelkohlenstoff gelösten acetylierten Verbindungen zeigen (Spektren b der Abb. 1), verschwinden die Banden für Hydroxygruppen bis auf einen geringen Rest. Dieser Befund ist deshalb um so eindeutiger, weil die CS_2 -Lösungen gegenüber den KBr-Preßlingen und unter Berücksichtigung des durchstrahlten Volumens 2 mal bis 3,75 mal mehr Verbindung enthalten und demnach bei nicht umgesetzten Hydroxygruppen die fragliche Bande umgekehrt um denselben Faktor angewachsen sein müßte. Die Acetylgruppen werden auch nicht etwa bei der Herstellung des KBr-Preßlings abgespalten, da homogenisierend vibrierte, aber in CS_2 gelöste Proben Spektren ergeben, die praktisch mit den Spektren b identisch sind.

Um abschätzen zu können, wieviel die Reste der Hydroxybanden in den Spektren (Abb. 1, b) der in Schwefelkohlenstoff gelösten Verbindungen nicht umgesetzte Hydroxygruppen ausmachen könnten, wurden zu Acetylderivaten nicht acetylierte Ausgangsverbindungen in steigendem Maße zugemischt. Der Spektrenvergleich (Abb. 2) ergibt, daß die dargestellten Acetylderivate höchstens 3 Mol-% nicht umgesetzte Hydroxygruppen enthalten. Es wird dabei außer Betracht gelassen, daß der Schwefelkohlenstoff Feuchtigkeitsspuren oder die Verbindungen selber Spuren hydroxygruppenhaltiger Verbindungen aus der Umkristallisation enthalten können.

⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. H. J. EICHHOFF, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Mainz, für die Aufnahmen der UR-Spektren mit einem Leitz-Spektrographen.

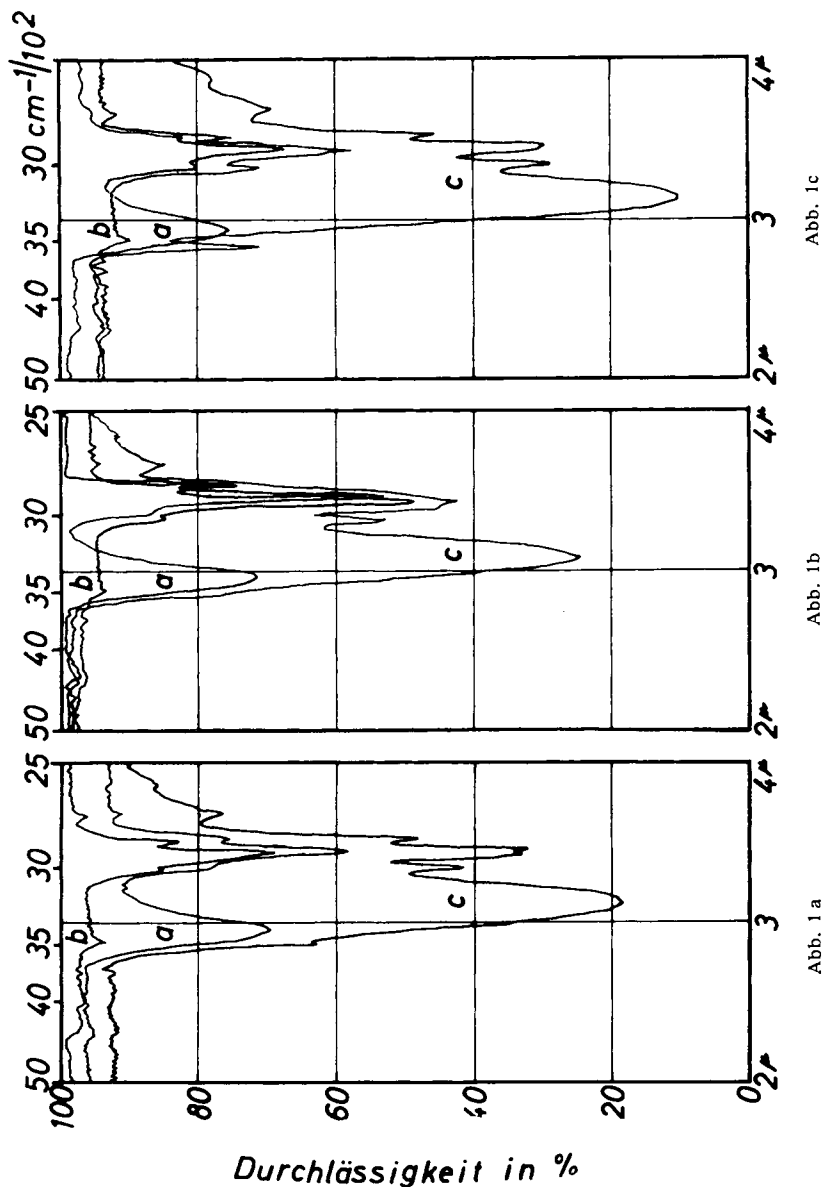


Abb. 1. Vergleich von UR-Spektren-Ausschnitten einer Zehnkern- (Abb. 1a; I, R = Cl, n = 8), Zwölkern- (Abb. 1b; I, R = Cl, n = 10) und Fünfkernverbindung (Abb. 1c; I, R = H, n = 3). In den KBr-Preßlingen (Spektren a) waren jeweils 3 mg *acetylierte* Verbindung in 700 mg KBr enthalten. In jeweils 2,5 ccm CS_2 (Spektren b) wurden in obiger Reihenfolge 20, 18 bzw. 30 mg *acetylierte* Verbindung gelöst. Ferner die Spektren der *nicht acetylierten* Verbindungen (Spektren c, jedes Mal 30 mg in 2,5 ccm CS_2). Schichtdicke der Kuvette: 1 mm

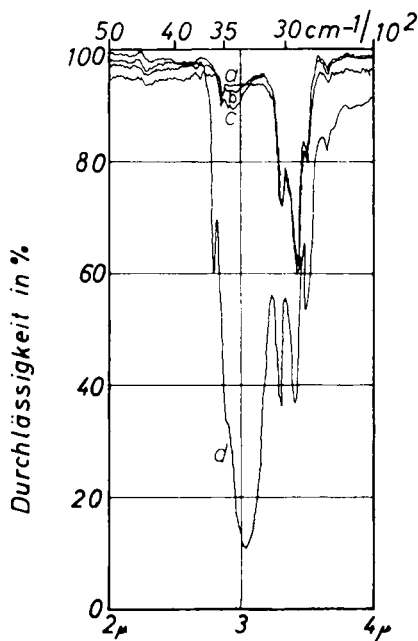


Abb. 2a

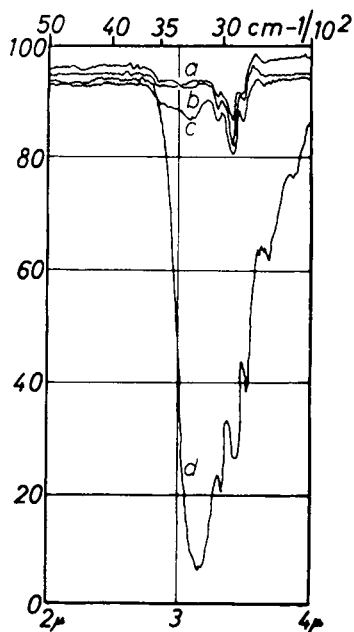


Abb. 2b

Abb. 2. Vergleich von UR-Spektren-Ausschnitten von Zweikern- (Abb. 2a) und Siebenkernverbindungen (Abb. 2b) in CS_2 . Zur Lösung wurden jeweils 2,5 ccm CS_2 verwendet. — Acetylierte Verbindungen: Spektren a (30 mg I, R = H, n = 0 bzw. 10 mg I, R = H, n = 5; $-\text{OCOCH}_3$ statt $-\text{OH}$). Nicht acetylierte Verbindungen: Spektren d (30 mg I, R = H, n = 0 bzw. 20 mg I, R = H, n = 5). Mischungen aus nicht acetylierten und acetylierten Verbindungen: Spektren b und c. — 0,3 zu 30 mg bzw. 0,3 zu 14 mg zugemischt: Spektren b. — 1,0 zu 29 mg bzw. 1,5 zu 30 mg zugemischt: Spektren c. Die letzte Mischung benötigte zur Lösung 5 ccm CS_2 . Schichtdicke der Küvette: 1 mm

3. Umsetzungen mit Diphenylcarbamidsäurechlorid zu Poly-[N-diphenyl-]-urethanen

Man könnte wegen sterischer Gründe vermuten, daß z.B. in einer Siebenkernverbindung (I, R = H, n = 5) nicht alle Hydroxygruppen mit Diphenylcarbamidsäurechlorid umgesetzt werden können. Wie Tab. 3 der Poly-[N-diphenyl-]urethanderivate der Verbindungen I, R = H, n = 0 bis 5 zeigt, sind die Elementaranalysen so wenig unterschiedlich, daß hieraus keineswegs entschieden werden kann, ob alle Hydroxygruppen umgesetzt sind. Wenn man z. B. die Stickstoffanalyse der sogenannten Siebenkernverbindung heranzieht, so bedeutet diese, daß unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Streuung von durchschnittlich 0,3 % mindestens 70 % der Hydroxygruppen in der Molekel umgesetzt sind.

Zur Ermittlung des Umsatzes dienten auch hier UR-Spektren (Abb. 3). Es wurden dem vermutlichen Heptaurethan in steigender Menge nicht umgesetzte Ausgangsverbindung zugemischt und die Spektren dieser Mischungen mit denjenigen der Ausgangsverbindung und des Reaktionsprodukts verglichen. Danach kommen im Heptaurethan der Siebenkern-Verbindung, deren Spektrum an Stelle der bei einer nicht umgesetzten Verbindung stark ausgebildeten Hydroxybande (Abb. 3, Spektr. f) nur noch eine geringe Restbande (Abb. 3, Spektr. a) zeigt, höchstens 2 Mol-% nicht umgesetzte Hydroxygruppen in Frage.

Tab. 3. Poly-[N-diphenyl-]urethanderivate der Verbindungen I, R = H, n = 0 bis 5

n	Summenformel	Mol.-Gew.	Schmp. [°C]	%C	%H	%N	Rein- ausbeute % d. Th.
				a) ber.	b) gef.		
0	C ₄₁ H ₃₄ N ₂ O ₄	619	160–162	a) 79,59	5,54	4,52	40
1	C ₆₂ H ₅₁ N ₃ O ₆	934	135–140	b) 79,46	5,82	4,68	
				a) 79,72	5,50	4,50	32
				b) 79,70	5,73	4,59	
2	C ₈₃ H ₆₈ N ₄ O ₈	1249	160–163	a) 79,81	5,49	4,48	76
				b) 79,61	5,78	4,32	
3	C ₁₀₄ H ₈₅ N ₅ O ₁₀	1565	174	a) 79,83	5,48	4,48	38
				b) 79,62	5,64	4,30	
5	C ₁₄₆ H ₁₁₉ N ₇ O ₁₄	2195	190–192	a) 79,87	5,46	4,47	34
				b) 79,74	5,60	4,43	

4. Umsetzung mit Formaldehyd und Dimethylamin zu kettenanalogen Mannich-Basen

Nach dieser Reaktion wurden in Verbindungen der Konstitution I, R = H, n = 0 bis 5 N-Dimethyl-amino-methylendgruppen eingeführt. Aus den Stickstoffanalysen geht vor allem hervor, daß die erwarteten Verbindungen erhalten wurden (Tab. 4).

Tab. 4. Dimethylaminomethyllderivate (MANNICH-Basen) der Verbindungen I, R = H, n = 0 bis 5

n	Summenformel	Mol.-Gew.	Schmp. [°C]	%C	%H	%N	Rein- ausbeute % d. Th.
				a) ber.	b) gef.		
0	C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₂	342	107	a) 73,64	8,83	8,18	53
				b) 73,88	8,88	8,11	
1	C ₂₉ H ₃₈ N ₂ O ₃	463	190	a) 75,29	8,28	6,05	65
				b) 75,48	8,47	5,93	
2	C ₃₇ H ₄₆ N ₂ O ₄	583	184	a) 76,26	7,95	4,81	47
				b) 76,35	8,17	4,62	
5	C ₆₁ H ₇₀ N ₂ O ₇	943	188–192	a) 77,69	7,48	2,97	38
				b) 77,07	7,43	2,88	

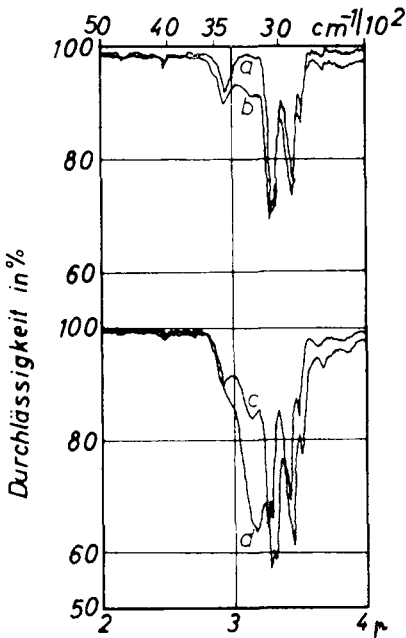


Abb. 3a

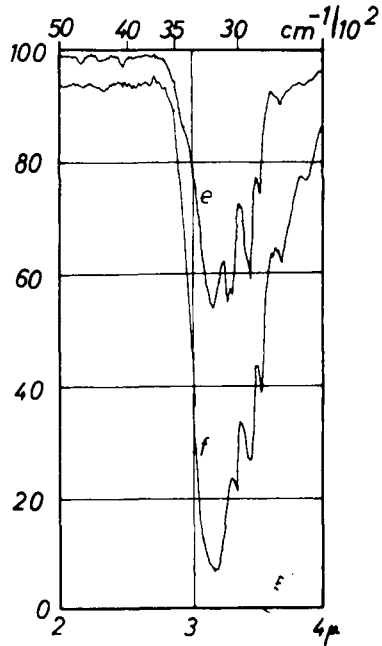


Abb. 3b

Abb. 3. Vergleich von UR-Spektren (Ausschnitte; jeweils etwa 30 mg Substanz in 2,5 ccm CS_2 gelöst. Schichtdicke der Küvette: 1 mm) einer Siebenkernverbindung (I, $R = \text{H}$, $n = 5$). Spektrum a: mit Diphenylcarbamidsäurechlorid zum Hepta-[N-diphenyl]-urethan umgesetzt. Spektrum f: nicht umgesetzte Verbindung. Spektren b bis e: Mischungen aus nicht umgesetzter und umgesetzter Verbindung (Spektrum b: 0,5 + 28 mg; Spektrum c: 1,5 + 28 mg; Spektrum d: 4,5 + 27 mg; Spektrum e: 6,0 + 24 mg)

5. Ergebnisse

a) Umsetzungen an höhermolekularen und erst recht an makromolekularen Substanzen führen zu Produkten, deren Molekeln neben umgesetzten und nicht umgesetzten Gruppen auch solche enthalten können, die aus einer Nebenreaktion hervorgegangen sind. Hierbei ist eine Trennung der Produkte in konstitutionseinheitliche Komponenten in den meisten Fällen und mit heutigen Mitteln nicht möglich. Das ist ein charakteristischer Unterschied zu einem Reaktionsprodukt mit niederem Molekulargewicht, wo das angestrebte Produkt in den meisten Fällen von den begleitenden Substanzen in reiner Form abgetrennt werden kann.

Um nun das Ergebnis derartiger Umsetzungsversuche wie die vorliegenden angeben zu können, werden folgende Begriffsabgrenzungen versucht:

Der *gesamte Umsatz* einer Probe bezüglich einer funktionellen Gruppe kann wie gewohnt in % angegeben werden.

Der *molekulare Umsatz* einer Probe ist zweifach möglich: α) als durchschnittlicher und β) als einheitlicher molekularer Umsatz.

Der durchschnittliche molekulare Umsatz ist angebbbar in Molprozenten, das ist die Anzahl von 100 Grundbausteinen, die reagiert hat⁸⁾.

Oder auch in Umsetzungsgraden wie etwa bei der Cellulose (Zweieinhalbacetat oder Trinitrat). Allgemeiner ließe sich für eine umgesetzte Probe folgender durchschnittlicher molekularer Umsetzungsgrad definieren:

$$\overline{\text{UG}} = \frac{\text{Mole umzusetzender funktioneller Gruppen} \cdot \text{Gesamtumsatz (Mol-\%)}}{\text{Molzahl der Ausgangsprobe} \cdot 100}$$

Der einheitliche molekulare Umsatz gibt an, ob α) alle funktionellen Gruppen einer Probe reagiert haben oder β) die funktionellen Gruppen einer polyfunktionellen Molekel in bestimmter, strukturmäßig festlegbarer Anordnung – also nicht statistisch – reagiert haben.

Umgesetzte Proben höhermolekularer oder makromolekularer Art können nicht nur hinsichtlich ihres Molekulargewichts, sondern auch hinsichtlich des Umsatzes uneinheitlich sein⁸⁾. Sind Molekeln polyfunktionell, die Funktion sei gleichartig, so kommt zu den üblichen Molekulargewichtsverteilungsfunktionen eine weitere Verteilungsfunktion hinzu, die für eine Probe angibt, welcher Anteil zu 100, 99, 98 % usf. umgesetzt ist. Erfolgte die Umsetzung nicht statistisch, so sind noch Angaben notwendig, in welcher nicht statistischer Weise die umgesetzten Gruppen in den Molekeln angeordnet sind. Ein Beispiel hierfür wäre ein Polyvinylalkohol, bei dem längs der Molekelkette jede 10. Hydroxygruppe acetyliert wäre.

Bei dieser Abgrenzung sind polymeranaloge⁹⁾ sowie monofunktionelle¹⁰⁾ Reaktionen (wie es auch für die vorliegenden Versuche zutrifft) vorausgesetzt. Außer acht gelassen sind außer den polyfunktionellen Umsetzungen auch konstitutionelle Einflüsse wie z.B. diejenigen der 1,2- oder 1,3-Stellung funktioneller Gruppen längs einer Paraffinkette¹¹⁾.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde weder der gesamte Umsatz noch der durchschnittliche molekulare Umsatz zu bestimmen versucht. Es wurde vielmehr derjenige Funktionswert der vorangehend geforderten

⁸⁾ W. KERN und R. C. SCHULZ, Angew. Chem. **69** (1957) 153.

⁹⁾ H. STAUDINGER und H. SCHOLZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 84.

¹⁰⁾ G. SMETS, Reactions on High Polymers, Intern. Sympos. über Makromoleküle 1959, Wiesbaden-Mainz, Makromolekulare Chem. **34** (1959) 190.

¹¹⁾ P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1518.

(hypothetischen) Verteilungsfunktion ermittelt, der angibt, wie groß der Anteil 100 %ig umgesetzter Molekeln in einer Probe ist. Diese Funktionswerte (in %), für die Verbindungen der Tab. 1 30 bis 70 %, der Tab. 3 30 bis 40 % und der Tab. 4 30 bis 65 %, sind Mindestwerte, die wahrscheinlich bei Verfeinerung der Aufarbeitungsweisen der Proben größer ausfallen sollten. Die Versuche zeigen weiterhin noch genügend große Löslichkeitsunterschiede an, die eine derartige Aufarbeitung erlauben.

b) Die hier vorgelegten Umsetzungen sichern auch die für die Ausgangsverbindungen, die molekulareinheitlichen p-Kresol-Formaldehyd-Kondensate, angenommenen Konstitutionen. So glaubte man für die sogenannte Dreikernverbindung (I, R = H, n = 1) eine cyclische Konstitution mit vier p-Kresolkernen annehmen zu müssen¹²⁾. Allein die kettenanaloge Umsetzung zur MANNICH-Verbindung (Tab. 4) spricht eindeutig für eine Kettenstruktur mit drei p-Kresolbausteinen.

c) Schließlich zeigen die umgesetzten Verbindungen, die ein Molekulargewicht bis 2000 besitzen, schon Übergänge zum Verhalten, das man bei makromolekularen Produkten antrifft. Statt der Schmelzpunkte können Tauchschmelzpunkte und Schmelzintervalle auftreten. Im allgemeinen nimmt mit steigendem Molekulargewicht die Kristallinität ab. Die Elementaranalysen werden einander immer ähnlicher und die Unterschiede fallen innerhalb die üblichen Fehlergrenzen. Die Bestimmung funktionseller Gruppen in üblichen Ausführungsformen kann versagen, um so mehr, je größer das Molekulargewicht wird.

6. Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen⁶⁾

a) Die Verbindung I, R = Cl, n = 6, wurde nach H. SCHWEIKERT⁶⁾ dargestellt.

b) Die Verbindungen I, R = Cl, n = 7, 8 und 9 wurden entsprechend nachfolgender Vorschrift dargestellt.

c) Darstellung der Verbindung I, R = Cl, n = 10.

1,6 g Verbindung I, R = H, n = 6⁶⁾ (0,0017 Mole) und 1,2 g 3-Chlor-2,2'-dihydroxy-3'-hydroxymethyl-5,5'-dimethyl-diphenylmethan⁶⁾ (0,0034 Mole + 20% Überschuß), 1,5 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Dioxan werden im offenen Rundkolben im Ölbad 1 Sde. bei 140°C und 1 Sde. bei 150°C Badtemperatur erhitzt. Nach dem Entgasen der warmen Schmelze wird durch Lösen in Dioxan und Fällen mit Methanol gereinigt.

Reinausbeute 20 bis 30% d. Th. Schmp. 225–230°C (Zers.).

$C_{95}H_{94}Cl_2O_{12}$ (1499) Ber. C 76,11 H 6,32 Cl 4,73
Gef. C 76,01 H 6,47 Cl 5,20

¹²⁾ J. B. NIEDERL und J. S. MCCOY, J. Amer. chem. Soc. **65** (1943) 629.

2. Beispiel für eine Acetylierung

0,3 g ($0,2 \cdot 10^{-3}$ Mole) der Verbindung I, R = Cl, n = 10, werden in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung läßt man unter Rühren in 1 l Wasser eintropfen und filtriert den weißen, flockigen Niederschlag. Nach Auswaschen mit Wasser, nochmaligem Lösen in Dioxan und Ausfällen durch Eintropfen in 1 l Wasser wird filtriert, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Schließlich kann aus Äthanol-Benzol (2:1, Vol.) umkristallisiert werden.

3. Beispiel für eine Umsetzung mit N-Diphenyl-harnstoffchlorid

0,41 g (0,0005 Mole) Verbindung I, R = H, n = 5 und 1,0 g (0,0044 Mole) Diphenyl-harnstoffchlorid werden in 5 ccm Pyridin gelöst und 5 Stdn. bei 120°C (Badtemperatur) erhitzt. Man läßt die Lösung in 300 ccm 1n HCl unter Rühren eintropfen, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn gut mit Wasser und trocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Benzol (3:1, Vol.) wird schließlich aus Äthanol-Aceton (2:1, Vol.) umkristallisiert.

4. Beispiel für eine kettenanaloge Umsetzung mit Formaldehyd und Dimethylamin zu einer Mannich-Base

Der Lösung von 1,66 g (0,002 Mole) Verbindung I, R = H, n = 5, in 10 ccm Dioxan läßt man unter Kühlung 0,7 ccm (0,008 Mole) 52%ige Dimethylaminlösung und anschließend 0,37 ccm (0,005 Mole) 40%ige Formalinlösung unter Rühren langsam zutropfen. Man rührt noch 1 Stde. bei Zimmertemperatur, erhitzt anschließend 2 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß und rührt die Lösung in 150 ccm Wasser ein. Der abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag kann aus Aceton-Methanol umkristallisiert werden.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (Fonds der chemischen Industrie) sowie der Firma CHEMISCHE WERKE ALBERT, Wiesbaden-Biebrich, für Unterstützung und Förderung unserer Versuche.