

Über die Bildung und Spaltung von Dihydroxy-diarylmethan-Derivaten

VON DR. H. SCHNELL UND DR. H. KRIMM

FARBENFABRIKEN BAYER AG., WERK UERDINGEN

Dihydroxy-diarylmethan-Derivate entstehen aus aromatischen Hydroxyverbindungen und Oxoverbindungen mit sauren Kondensationsmitteln bei niedrigen Temperaturen oder mit alkalischen Kondensationsmitteln bei erhöhten Temperaturen. In dieser Arbeit wird über die Mechanismen der Bildung und Spaltung im sauren und alkalischen Milieu berichtet. Die Untersuchungen führten zu neuen Darstellungsmöglichkeiten auch für unsymmetrisch gebaute Dihydroxy-diarylmethan-Derivate und für p-Alkenylphenole.

1. Herstellung von Dihydroxy-diarylmethan-Derivaten [*]

4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan, der Grundkörper der Dihydroxy-diarylmethane, wurde erstmals 1878 von Beck [1] durch Alkalischmelze der entsprechenden Disulfonsäure hergestellt. Aus Phenol und Formaldehyd in Gegenwart verdünnter Mineralsäuren wurde es von Nölting und Herrberg [2] in schlechter Ausbeute erhalten. Dianin [3] synthetisierte 1891 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan in guter Ausbeute aus Phenol und Aceton in Gegenwart starker Mineralsäuren.

Diese leicht zugängliche Substanz, auch Bisphenol, Bisphenol A oder Dian genannt, fand lange keine nennenswerte technische Verwendung. Erst die Entwicklung der Epoxydharze aus Bisphenol A und Epichlorhydrin nach 1938 [4] erforderte die Herstellung großer Mengen Bisphenol A. Für diesen Zweck ist keine außergewöhnliche Reinheit des Bisphenols A erforderlich, wohl aber für die Herstellung aromatischer Polycarbonate [5].

Neben Bisphenol A werden einige 4,4'-Dihydroxy-diarylmethan-Derivate, die an den aromatischen Resten mit Alkylgruppen substituiert sind, als nicht verfärbende Alterungsmittel (Antioxydantien) für Natur- und Synthesekautschuk oder Polyvinylverbindungen sowie für Mineralöle verwendet [6]. Auch zur Herstellung von Phenolharzen und Gerbstoffen sind 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivate vorgeschlagen worden.

2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan wirkt östrogen [7]. Mit anderen Vertretern dieser Substanzklasse läßt sich die Ge-

flügelcoccidose bekämpfen [8]. Am zentralen C-Atom mit Chinolin oder Isochinolin substituierte 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivate wirken laxativ [9].

a) Synthese aus aromatischen Hydroxyverbindungen und Oxoverbindungen durch saure Kondensation

Die Kondensation von aromatischen Hydroxyverbindungen mit Oxoverbindungen verläuft unter Abspaltung von Wasser. Wird das Wasser nicht chemisch gebunden oder entfernt, so bleibt die Kondensation schon bei kleinen Umsätzen stehen.

Katalysiert wird die Reaktion durch saure Kondensationsmittel wie Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff, Phosgen, Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, Phosphorhalogenide, Phosphorpentoxid, Phosphorsäure, konz. Salzsäure, Schwefelsäure, Mischungen von Eisessig mit Essigsäureanhydrid, Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, Mischungen aus Salzsäure und Schwefelsäure und durch Kationenaustauscher.

Saure Kondensationskatalysatoren wie Kationenaustauscher, die Wasser nicht zu binden vermögen, ermöglichen nur dann hohe Umsätze, wenn das Wasser z. B. durch azeotrope Destillation oder durch chemische Mittel wie CaCl_2 entfernt oder gebunden wird.

Aus Phenol und Formaldehyd, Paraformaldehyd, Trioxan oder Methylal erhält man mit sauren Kondensationsmitteln wie konz. Salzsäure bei niedrigen Temperaturen neben 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan Isomere, vor allem 2,2'- und 2,4'-Dihydroxy-diphenylmethan, und harzartige Polykondensationsprodukte vom Novolakttypus. Die Harzbildung kann durch einen großen Phenolüberschuß oder mit verdünnten Mineralsäuren als Lösungsmittel zurückgedrängt werden, doch betragen die Ausbeuten an den isomeren Dihydroxy-diphenylmethanen im günstigsten Falle etwa 70 %, davon etwa

[*] Unter Dihydroxy-diarylmethan-Derivaten sollen Verbindungen verstanden werden, bei denen zwei Hydroxyarylgruppen, die gleich oder verschieden sein können, über ein C-Atom verbunden sind, das mit Wasserstoff, aliphatischen oder aromatischen Resten substituiert oder Teil eines cycloaliphatischen Ringes sein kann.

[1] C. Beck, Liebigs Ann. Chem. 194, 318 (1878).

[2] Nölting u. Herrberg, Chemiker-Ztg. 16, 185 (1892); vgl. auch N. Caro, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 947 (1892).

[3] A. Dianin, J. russ. physik. Ges. 1891, 488, 523, 601; Ber. dtsh. chem. Ges. 25, Ref. 344 (1892).

[4] Schw. Pat. 211 116 (1940), Gebr. de Trey A.G., Erf.: P. Castan; vgl. auch A. M. Paquin: Epoxydverbindungen und Epoxydharze. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

[5] H. Schnell, Angew. Chem. 68, 633 (1956); Ind. Engng. Chem. 51, 157 (1959); Plast. Inst., Trans. and J. 28, 143 (1960).

[6] US.-Pat. 2515906 (1950), Gulf Research and Development Co., Erf.: D. R. Stevens u. A. C. Dubbs; US.-Pat. 2559932 (1951), I. C. I. Ltd., Erf.: A. S. Briggs u. J. Haworth; US.-Pat. 2917550 (1959), Dow Chem. Co., Erf.: A. J. Dietzler; US.-Pat. 2877210 (1959), Hercules Powder Co., Erf.: R. A. Bankert.

[7] G. Bornmann u. A. Loeser, Arzneimittel-Forsch. 9, 9 (1959).

[8] US.-Pat. 2535015 (1950) und 2538725 (1951), Dow Chem. Co., Erf.: J. E. Johnson u. D. R. Mussel.

[9] US.-Pat. 2753351 (1956), Dr. Karl Thomae G.m.b.H., Erf.: A. Kottler u. E. Seeger.

35 % 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan, bezogen auf Phenol [10].

Andere aliphatische und aromatische Aldehyde wie Acetaldehyd, n- und iso-Butyraldehyd, Chloral [11], Pyridinaldehyd [12] und Benzaldehyd [13] ergeben bei der Kondensation mit Phenol in Gegenwart saurer Kondensationsmittel wie konz. Salzsäure oder maximal 70-proz. Schwefelsäure in manchen Fällen bessere Ausbeuten an Dihydroxy-diphenylmethan-Derivaten. Wesentlich bessere Ausbeuten an definierten Dihydroxy-diphenylmethan-Derivaten liefert die saure Kondensation von 4-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 2,4,5- oder 2,3,4,6-substituierten Phenolen mit Formaldehyd oder anderen Aldehyden [14]. Ungesättigte Aldehyde wie Acrolein bilden mit Phenolen unter der Einwirkung saurer Kondensationsmittel bei niedrigen Temperaturen Bis-(hydroxyphenyl)-alkene. Diese lagern bei Temperaturen um 100 °C weiteres Phenol an die Doppelbindung an, so daß je nach den Molverhältnissen vorwiegend Tri- oder Polyphenole entstehen [15].

Ketone führen zu besseren Ausbeuten an definierten Kondensationsprodukten als Aldehyde. Als saure Kondensationsmittel werden Chlorwasserstoff, konz. Salzsäure und maximal 70-proz. Schwefelsäure bevorzugt. Am wirksamsten wäre konz. Schwefelsäure. Sie kann nicht angewendet werden, da sie die aromatischen Hydroxyverbindungen und die Dihydroxy-diarylmethan-Derivate sulfoniert. 70-proz. Schwefelsäure ist weniger wirksam als konz. Salzsäure und diese weniger wirksam als Chlorwasserstoff. Andere saure Kondensationsmittel wie BF₃/Ameisensäure mit Calciumchlorid als wasserbindendem Mittel [16] oder Kationenaustauscher wie sulfonierte, vernetzte Polystyrole [17] wurden bisher technisch nicht angewendet.

Unter den Ketonen sind Aceton [3] und alicyclische Ketone wie Cyclohexanon [18] am reaktionsfähigsten. Die Kondensationsfähigkeit der Dialkylketone wird mit zu-

nehmender Länge der Alkylreste geringer [19]. Alkylarylketone und Diarylketone kondensieren langsamer als Dialkylketone [20].

Auch Ketocarbonsäuren wie Laevulinsäure können mit aromatischen Hydroxyverbindungen zu Bis-(p-hydroxyaryl)-Verbindungen kondensiert werden, die am Alkylrest eine Carboxylgruppe tragen [21]. Wesentlich leichter als Ketone kondensieren die entsprechenden Mercaptale [22].

Überraschenderweise kondensieren auch Acylcyanide wie Benzoylcyanid mit aromatischen Hydroxyverbindungen unter der Einwirkung stark saurer Kondensationsmittel zu Bis-(p-hydroxyaryl)-arylacetonitrilen [23]. Die Kondensation wird durch katalytische Mengen ionisierbarer Verbindungen des zweiwertigen Schwefels wie Schwefeldichlorid, Natriumthiosulfat, Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid, Mercaptane, Thiophenole, Thioessigsäure, Thioglykolsäure, Mercaptoalkansulfonsäuren oder Hydroxyalkylmercaptane beschleunigt [24]. Außerdem besitzen Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff [25], Eisen(II)-chlorid [20] und säurelösliche Borverbindungen wie Borsäure [26,27] eine (allerdings schwächere) beschleunigende Wirkung. Auch UV-Licht oder γ -Strahlen sollen die Reaktion katalysieren [28].

Die Reaktionspartner können in Substanz [29] oder gelöst in indifferenten Lösungsmitteln wie aromatischen Kohlenwasserstoffen [30], chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen [31] und Eisessig [3] eingesetzt werden. Hohe Ausbeuten werden erhalten, wenn das Molverhältnis der aromatischen Hydroxyverbindung zum Keton mindestens 3,7:1 beträgt [22]. Die Kondensation soll bei möglichst niedriger Temperatur, auf keinen Fall oberhalb 80 °C, durchgeführt werden, da mit steigender Temperatur die Menge der Nebenprodukte zunimmt [32,33].

[10] US.-Pat. 2812364 (1957), Union Carbide Corp., Erf.: A. G. Farnham u. F. P. Klosek; US.-Pat. 2792429 (1957), Union Carbide Corp., Erf.: J. M. Whelan jr.

[11] H. Pauly u. H. Schranz, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 982 (1923).

[12] Belg. Pat. 518457 (1953), Dr. Karl Thomae G.m.b.H.

[13] J. Gronowska u. B. Szpilewski, Roczniki Chem. 34, 289 (1960).

[14] N. J. L. Megson u. A. A. Dummond, J. Soc. chem. Ind. 49, 394 (1930); US.-Pat. 2435593 (1948), Burton T. Bush inc., Erf.: M. Luthy u. W. S. Gump; US.-Pat. 2616932 (1952), Dow Chem. Co., Erf.: C. L. Moyle u. P. A. Wolf; US.-Pat. 2796444, 2796445 (1957), American Cyanamid Co., Erf.: F. A. V. Sullivan; US.-Pat. 2798079 (1957), Universal Oil Products Co., Erf.: C. B. Linn; US.-Pat. 2932671 (1960), Alco Oil and Chemical Corp., Erf.: O. B. Hager u. B. Coe; US.-Pat. 2919294 (1959), Monsanto Chem. Co., Erf.: D. J. Beaver u. R. O. Zerbe; US.-Pat. 2912463 (1959), Monsanto Chem. Co., Erf.: D. J. Beaver u. R. O. Zerbe; Brit. Pat. 711122 (1952), N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.; DDR.-Pat. 14472 (1958), Erf.: F. Andreas, H. Berthold u. W. Heidinger.

[15] DAS 1061791 (1959), Union Carbide Corp., Erf.: A. G. Farnham.

[16] Belg. Pat. 601797 (1961), Alpine Chemische A.G.

[17] Franz. Pat. 1237656 (1960), Union Carbide Corp., Erf.: F. N. Apel, L. B. Conte jr. u. H. L. Bender; Franz. Pat. 1244533 (1960), Union Carbide Corp., Erf.: F. N. Apel, P. Farevaag u. H. L. Bender; Belg. Pat. 589727 (1959), Ciba S.A.

[18] US.-Pat. 1760758 (1930), General Aniline Works inc., Erf.: E. Korten; US.-Pat. 2069560 (1937), E. I. duPont de Nemours Co., Erf.: H. S. Rothrock; US.-Pat. 2069573 (1937), E. I. duPont de Nemours Co., Erf.: E. K. Bolton.

[19] F. V. Morris, G. F. Bechtle u. T. J. Byerle, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 37, 646 (1960).

[20] A. Müller, Chemiker-Ztg. 45, 632 (1921).

[21] US.-Pat. 2907736, 2907737 (1959), S. C. Johnson and Son inc., Erf.: S. O. Greenlee; US.-Pat. 2933520 (1960), Pittsburgh Plate Glass Co., Erf.: A. R. Bader.

[22] US.-Pat. 2602821 (1952), Shell Development Co., Erf.: D. B. Luten, S. A. Ballard u. C. G. Schwarzer.

[23] DBP. 1075631 (1960), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: H. Schnell u. G. Buchwald.

[24] US.-Pat. 2359242 (1944), Dow Chem. Co., Erf.: R. P. Perkins u. F. Bryner; US.-Pat. 2468982 (1949), B. F. Goodrich Co., Erf.: J. E. Jansen; US.-Pat. 2730552 (1950), 2730553 (1956), 2775620 (1956), N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Erf.: G. T. Williamson; US.-Pat. 2923744 (1960), Soc. des usines chimiques Rhône-Poulenc, Erf.: J. Scriabine u. P. M. Bonnard; Franz. Pat. 1234620 (1960), Feldmühle Papier- und Zellstoffwerke A.G.

[25] US.-Pat. 2762846 (1956), Technical Tape Corp., Erf.: E. J. Reiner, H. S. Schultz, J. G. Schumann u. M. Silberberg.

[26] US.-Pat. 1977627 (1934), I. C. I. Ltd., Erf.: R. Greenhalgh.

[27] US.-Pat. 1986423 (1935), E. I. duPont de Nemours Co., Erf.: J. A. Arvin.

[28] US.-Pat. 2936272 (1960), Union Carbide Corp., Erf.: H. L. Bender, N. Apel u. L. B. Conte jr.

[29] US.-Pat. 1978949 (1934), Rohm and Haas Co., Erf.: S. Kohn u. E. Schub.

[30] Brit. Pat. 428944 (1935), Resinous Products and Chem. Corp.

[31] Brit. Pat. 557976 (1943), Distillers Comp. Ltd., Erf.: H. M. Stanley, J. D. Morgan u. W. L. Pritchard.

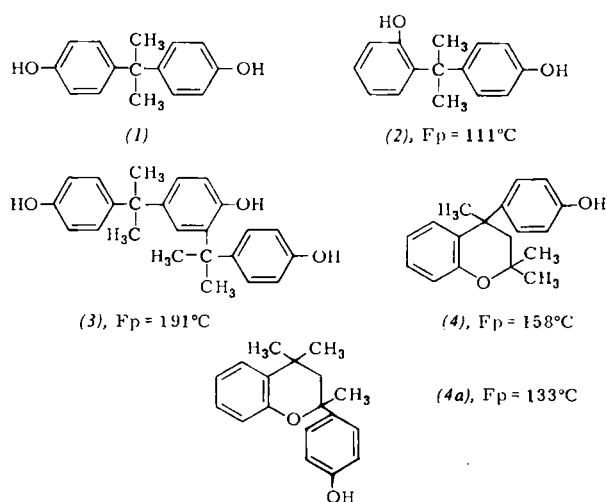
[32] US.-Pat. 2191831 (1940), Dow Chem. Co., Erf.: R. P. Perkins.

[33] US.-Pat. 1977624 (1934), I. C. I. Ltd., Erf.: R. Greenhalgh.

Bei der Kondensation ohne Lösungsmittel ist die Reaktionstemperatur nach unten durch die Temperatur begrenzt, oberhalb derer die Reaktionspartner eine homogene flüssige Phase bilden. Viele aromatische Hydroxyverbindungen bilden mit Ketonen gut kristallisierte, scharf schmelzende Additionsverbindungen definierter Zusammensetzung [34].

2.2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) kann durch Kondensation von Phenol und Aceton mit maximal 70-proz. Schwefelsäure unterhalb 70 °C hergestellt werden. Zur Beschleunigung werden Mercaptane oder Mercaptocarbonsäuren zugesetzt. Das so erhaltene Bisphenol A kann aber nur durch verlustreiche Operationen gereinigt werden.

Die Forderungen nach größerer Reinheit haben dazu geführt, daß Chlorwasserstoff, vor allem bei der Kondensation in indifferenten Lösungsmitteln, oder konz. Salzsäure als Kondensationsmittel bevorzugt werden [35]. Bei der sauren Kondensation von Aceton mit Phenol entstehen neben Bisphenol A (1) die Verbindungen (2) bis (4a) als Nebenprodukte [36]. Außerdem erhält man geringe Mengen p-Isopropylphenol und harzartige Produkte.



Die Menge der Nebenprodukte, unter denen (2) den größten Anteil hat, kann 40% und mehr betragen. Sie steigt mit der Kondensationstemperatur.

Wird die Kondensation so durchgeführt, daß Bisphenol A oder seine Additionsverbindung mit einem Mol Phenol aus dem Reaktionsgemisch auskristallisieren [37], so entstehen wesentlich weniger Nebenprodukte. Bei der Kondensation in gesättigten Lösungen von Phenol in konz. Salzsäure, aus denen sich die Additionsverbindung in dem Maße, wie sie entsteht, kristallin abscheidet, kann Bisphenol A mit weniger als 2% Nebenprodukten erhalten werden [38].

[34] J. Schmidlin u. R. Lang, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2806 (1910).

[35] Petroleum Refiner, Nov. 1959, 225.

[36] W. F. Christopher u. D. W. Fox: Polycarbonates. Reinhold Publishing Corp., New York 1962, S. 12.

[37] DBP. 1027 205 (1958), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: K. H. Meyer u. H. Schnell.

[38] Belg. Pat. 480 053 (1961), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: H. Ruppert u. H. Schnell.

Da bei der Säurespaltung von Cumolhydroperoxyd Phenol und Aceton entstehen, kann daraus mit Säuren wie Chlorwasserstoff oder konz. Salzsäure direkt Bisphenol A hergestellt werden. Um das geeignete Molverhältnis der Reaktionspartner einzustellen [39], destilliert man Aceton ab oder setzt Phenol zu.

Zur Isolierung reiner Bis-(p-hydroxyaryl)-alkane müssen die Reaktionsgemische neutralisiert und die nicht umgesetzten Reaktionspartner sowie Nebenprodukte und Lösungsmittel entfernt werden. Das einfachste Verfahren, die Mineralsäuren mit Alkalilauge oder besser mit Soda- oder Natriumbicarbonatlösungen, die Phenol und Bis-(p-hydroxyaryl)-alkane nicht lösen, zu neutralisieren und die elektrolytfrei gewaschene organische Phase durch fraktionierte Destillation im Vakuum aufzuarbeiten [40], ist unbefriedigend: Bis-(p-hydroxyaryl)-alkane werden bei hohen Temperaturen, stark beschleunigt durch alkalische Verunreinigungen und Metall-Ionen, zersetzt. Außerdem können die Isomeren nicht durch Destillation getrennt werden. Durch Zusätze, die alkalische Verunreinigungen unwirksam machen und Metall-Ionen binden, wie sek. oder tert. Erdalkaliphosphate, kann die thermische Zersetzung weitgehend verhindert werden [41].

Zur Reinigung können die Kondensationsprodukte, nachdem nicht umgesetzte Reaktionspartner z. B. durch Wasserdampfdestillation entfernt wurden, in Alkalilauge gelöst und durch Ansäuern wieder ausgefällt werden. Dieses Verfahren ist wenig wirksam [42].

Eine bessere Reinigung erreicht man durch Auflösen der Kondensationsprodukte in verdünnten, siedenden Alkalilaugen und Kristallisation durch Abkühlen. Die Lauge soll nur etwa $\frac{1}{20}$ der aromatischen Hydroxylgruppen neutralisieren [43]. Für beide Verfahren ist die Empfindlichkeit der Bis-(hydroxyphenyl)-alkane im alkalischen Milieu gegen Luftsauerstoff von Nachteil.

Am schonendsten werden die Bis-(p-hydroxyaryl)-alkane oder ihre Additionsverbindungen mit aromatischen Hydroxyverbindungen durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Chlortoluol oder Dichloräthylen gereinigt. Auch Phenol ist als Lösungsmittel geeignet, da beim Abkühlen die gut kristallisierenden Additionsverbindungen aus Phenol und Bis-(p-hydroxyaryl)-alkanen ausfallen [44]. Besser geeignet ist ein Phenol-Wassergemisch, aus dem man die

[39] Franz. Pat. 1060888 (1954), N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Erf.: H. I. Watermann u. J. P. Fortuin; US.-Pat. 2669 588 (1954), Shell Development Co., Erf.: P. H. Deming u. H. Dannenberg; US.-Pat. 2713 072 (1955), Shell Development Co., Erf.: H. Dannenberg; Franz. Pat. 1037 198 (1953), Soc. des usines chimiques Rhône-Poulenc.

[40] Brit. Pat. 794 476 (1958), Union Carbide Corp., Erf.: R. I. Hoaglin, C. W. Plummer u. H. C. Schultze; US.-Pat. 2182 308 (1939), Dow Chem. Co., Erf.: E. C. Britton u. F. Bryner.

[41] Belg. Pat. 469 518 (1960), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: G. Fritz u. H. Schnell.

[42] US.-Pat. 2806 068 (1957), Koninklijke Zwavelzuurfabriek N. V., Erf.: J. P. Abrahams.

[43] Belg. Pat. 611 082 (1962), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: H. Heller, L. Bottenbruch u. H. Schnell.

[44] US.-Pat. 2791 616 (1957), Shell Development Co., Erf.: D. B. Luten jr.

Additionsverbindungen in hoher Reinheit erhält [37]. Sie werden am besten durch Abdestillieren des Phenols zerlegt.

Auch die Extraktion der Kondensationsprodukte mit Lösungsmitteln wie Heptan, die nur die Nebenprodukte lösen, ist vorgeschlagen worden [45].

b) Synthese aus aromatischen Hydroxyverbindungen und Oxoverbindungen durch alkalische Kondensation

Die Herstellung von Dihydroxy-diarylmethan-Derivaten durch alkalische Kondensation von aromatischen Hydroxyverbindungen mit Oxoverbindungen besitzt nur geringe praktische Bedeutung. Aus unsubstituierten aromatischen Hydroxyverbindungen und Formaldehyd in Gegenwart von Alkali bilden sich Gemische von einfach und mehrfach hydroxymethyl-substituierten aromatischen Hydroxyverbindungen, aus denen definierte Produkte nicht oder nur schwierig isoliert werden können. Diese Hydroxymethylphenole reagieren weiter zu Resolen [46]. Dabei treten unter anderem Dihydroxy-diarylmethan-Derivate als Zwischenprodukte auf.

Brauchbare Ausbeuten an Dihydroxy-diphenylmethan-Derivaten liefert die Umsetzung von Lösungen 2.4- oder 2.6-dialkylsubstituierter Phenole mit aliphatischen oder aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Alkalimetallhydroxyden als Kondensationsmittel [47].

Durch alkalische Kondensation von hydroxymethyl-substituierten Phenolen (die aus disubstituierten Phenolen wie 2.4-Dimethylphenol hergestellt werden können) mit anderen 2.4- oder 2.6-disubstituierten Phenolen sind auch unsymmetrisch gebaute Dihydroxy-diphenylmethan-Derivate zugänglich [48].

Die alkalische Kondensation von aromatischen Hydroxyverbindungen mit Aldehyden wird in Abwesenheit von Wasser, meistens in aliphatischen Alkoholen, bei maximal 130 °C durchgeführt.

Dihydroxy-diphenylmethan-Derivate aus gesättigten Ketonen wie Aceton, Cyclohexanon und Acetophenon und Phenol oder Phenolen, die 2- oder 2.6-disubstituiert sind, entstehen unter der Einwirkung von Alkali- oder Erdalkaliphenolaten bei 100 bis 200 °C in guten Ausbeuten. Auch hier begünstigt ein Überschuß der aromatischen Hydroxyverbindung (3 bis 7 Mol pro Mol Keton) die Bildung der 4.4'-Dihydroxy-diarylmethan-Derivate. Es sollen 1 bis 2,5 Mol Alkali- oder Erdalkaliphenolate pro Mol Keton angewendet werden. Größere Phenolmengen erhöhen den Anteil der harzartigen Nebenprodukte [49]. Nachteilig sind die

[45] US.-Pat. 2845464 (1958), Shell Development Co., Erf.: *D. B. Luten jr.*

[46] *K. Hultsch*: Chemie der Phenolharze. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950.

[47] US.-Pat. 2807653 (1957), Ethyl Corp., Erf.: *A. H. Filbey u. T. H. Coffield*; *M. S. Kharasch u. B. S. Joshi*, J. org. Chemistry 22, 1435 (1957).

[48] Brit. Pat. 719101 (1954), I. C. I. Ltd.; Belg. Pat. 593606 (1961), Shell Int. Res. Mij., Erf.: *R. C. Morris, A. L. Rocklin u. R. E. Vincent*.

[49] US.-Pat. 2858342 (1958), Union Carbide Corp., Erf.: *H. L. Bender, L. B. Conte jr. u. F. N. Apel*.

hohen Reaktionstemperaturen (160 bis 180 °C) und die relativ langen Reaktionszeiten, bei denen die Phenole und Bisphenole im alkalischen Milieu durch Sauerstoff angegriffen werden können.

2. Andere Herstellungsverfahren

a) Umsetzung von Alkenylphenolen mit aromatischen Hydroxyverbindungen

Verbindungen, die am gleichen C-Atom einen Hydroxyarylrest und einen doppelt gebundenen Rest tragen, lagern unter der katalytischen Wirkung von Säuren bei niedriger oder von Alkali bei erhöhter Temperatur glatt aromatische Hydroxyverbindungen unter Bildung von Dihydroxydiarylmethan-Derivaten an [50]. Die Addition verläuft exotherm.

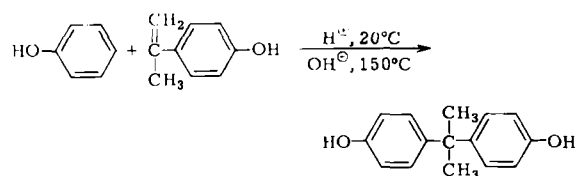
Geeignete Alkenylphenole sind beispielsweise p-(2-Methylvinyl)-phenol, p-(1-Methylvinyl)-phenol, p-(1-Äthylvinyl)-phenol, p-(1-Phenylvinyl)-phenol, 1-(p-Hydroxyphenyl)-cyclohex-1-en.

Additionsfähige aromatische Hydroxyverbindungen sind Phenol und alkyl-, aryl-, aralkyl-, cycloalkyl-, halogen-, alkoxy- sowie nitro-substituierte Phenole und Naphthole, vorausgesetzt, daß sie noch bewegliche H-Atome am aromatischen Kern tragen.

Mit sauren Katalysatoren wie Chlorwasserstoff, Salzsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, BF₃, ZnCl₂, AlCl₃, SnCl₄ oder Ionenaustauschern mit stark sauren Gruppen verläuft die Addition schon bei Raumtemperatur oder darunter mit ausreichender Geschwindigkeit. Die Menge der Nebenprodukte wächst mit steigender Temperatur.

Bei Verwendung alkalischer Katalysatoren wie Alkaliphenolaten, -alkoholaten, -carbonaten oder Alkalisalzen aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren muß bei 100 bis 160 °C gearbeitet werden.

Zur Erzielung hoher Ausbeuten (≥ 80%) ist ein Überschuß (1 bis 3 Mol) an aromatischer Hydroxyverbindung vorteilhaft. Es werden die gleichen Nebenprodukte wie bei der Kondensation der aromatischen Hydroxyverbindungen mit Oxoverbindungen gebildet. Aus 3 Mol Phenol und 1 Mol p-Isopropenylphenol wird beispielsweise mit 0,006 Mol p-Toluolsulfonsäure bei 20 °C oder mit 0,1 Mol Natriumphenolat bei 150 °C in kurzer Zeit 2.2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan in Ausbeuten von über 80% gebildet.



Das Reaktionsgemisch wird am besten durch Neutralisation des Katalysators, Abdestillieren der überschüssigen Hydroxyarylverbindung und Reinigung des End-

[50] Belg. Pat. 487307 (1962), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: *H. Krimm, H. Ruppert u. H. Schnell*.

produktes durch Kristallisation oder Destillation aufgearbeitet.

Während die saure und die alkalische Katalyse im allgemeinen zu gleichen Ergebnissen führen, bestehen in einigen Fällen charakteristische Unterschiede. So reagieren Alkenylphenole und Halogenphenole unter der Einwirkung saurer Katalysatoren nur langsam und mit schlechten Ausbeuten, während die Umsetzung mit alkalischen Katalysatoren glatt verläuft.

Ebenso wie die Alkenylphenole addieren auch ihre Di-, Tri- oder Polymere in Gegenwart saurer oder alkalischer Katalysatoren aromatische Hydroxyverbindungen unter Bildung von Dihydroxy-diarylmethan-Derivaten.

Die besonderen Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß nur katalytische Mengen saurer oder alkalischer Substanzen angewendet werden, daß die Reaktion im wasserfreien System durchgeführt werden kann und daß auf einfache Weise definierte unsymmetrische 4,4'-Dihydroxy-diarylmethan-Derivate hergestellt werden können.

b) Umsetzung von Olefinen mit aromatischen Hydroxyverbindungen

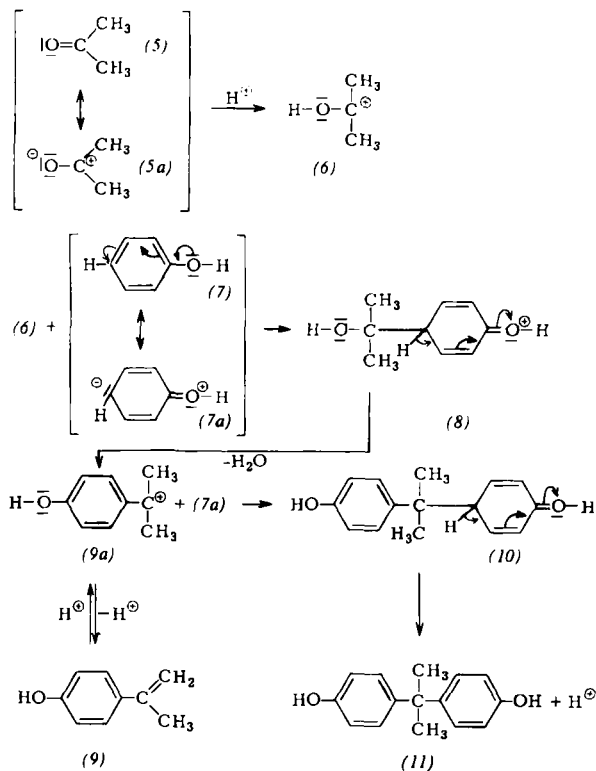
4,4'-Dihydroxy-diarylmethan-Derivate entstehen auch bei der Umsetzung von Hydroxyaryl-Derivaten mit Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen Alkenylphenole zu bilden vermögen. So entsteht 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-äthan aus Acetylen und Phenol [51], 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan aus Allen oder Methylacetylen und Phenol [52] in Gegenwart saurer Katalysatoren. Auch Halogenalkene wie 2-Chlorpropen oder 1-Chlorcyclohexen [53] und Enolester wie Isopropenylacetat [54] bilden unter dem Einfluß starker Mineralsäuren mit Phenol die entsprechenden 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivate.

3. Bildungsmechanismus von Dihydroxy-diarylmethan-Derivaten

Schon von *Braun* [55] hat auf Grund seiner Untersuchungen über die thermische Spaltung von 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivaten angenommen, daß p-Isopropenylphenol als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Phenol mit Aceton in Gegenwart von Mineralsäure zu 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan auftritt.

Nachdem inzwischen gezeigt wurde, daß Alkenylphenole tatsächlich in Gegenwart saurer und alkalischer Katalysatoren aromatische Hydroxyverbindungen un-

ter Bildung von Dihydroxy-diarylmethan-Derivaten addieren, und daß dabei die gleichen Nebenprodukte wie bei der Kondensation von Oxoverbindungen mit aromatischen Hydroxyverbindungen entstehen, gewinnt der von *v. Braun* angenommene zweistufige Reaktionsmechanismus große Wahrscheinlichkeit. Die säurekatalysierte Kondensation von Aceton mit Phenol zu 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan kann durch das Schema 1 wiedergegeben werden.



Schema 1. Verlauf der Kondensation von Aceton mit Phenol zu 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan.

Ein Proton lagert sich an den Carbonyl-Sauerstoff der mesomeren Grenzform (5a) des Acetons an und stabilisiert die Carbeniumstruktur (6). Die chinoide Grenzform des Phenols (7a) lagert sich dann mit ihrem nucleophilen p-ständigen Elektronenpaar in die Elektronenlücke des Carbenium-Ions des Acetons. Es entsteht ein protoniertes Carbinol (8), das im sauren Milieu sofort Wasser abspaltet und in ein Carbenium-Ion (9a), das protonierte p-Isopropenylphenol, übergeht. Dieses Zwischenprodukt ist das Phenylenhomologe des protonierten Acetons; es tritt auch als Zwischenprodukt bei der mit Säure katalysierten Umsetzung von Isopropenylphenol (9) mit Phenol auf. Mit einem weiteren Molekül Phenol entsteht analog dem ersten Reaktionsschritt ein Additionsprodukt (10), das sich zum 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan (11) aromatisiert und ein Proton abspaltet. Die bei der sauren Kondensation von Phenol mit Aceton und ebenso von Isopropenylphenol mit Phenol vorübergehend zu beobachtende tiefrotbraune Färbung des Reaktionsgemisches wird dabei mit großer Wahrscheinlichkeit durch das Carbenium-Ion (9a) hervorgerufen.

Von den beiden Reaktionsschritten (Kondensation von Aceton mit Phenol unter Abspaltung von Wasser und Addition des protonierten p-Isopropenylphenols an

[51] J. Furukawa, T. Omae, T. Tsuruta u. S. Nakashio, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 60, 803 (1957); Chem. Abstr. 53, 10121f (1959); W. L. Wajsser u. W. D. Rjabow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 121, 648 (1958); Erdöl u. Kohle 12, 657 (1959).

[52] US.-Pat. 2884462 (1959), Union Carbide Corp., Erf.: J. P. Henry.

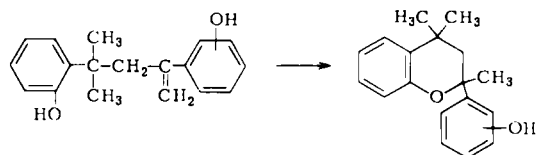
[53] US.-Pat. 2602822 (1952), Shell Development Co., Erf.: C. G. Schwarzer u. D. B. Luten.

[54] Brit. Pat. 794476 (1958), Union Carbide Co., Erf.: R. I. Hoaglin, C. W. Plummer u. H. C. Schultze.

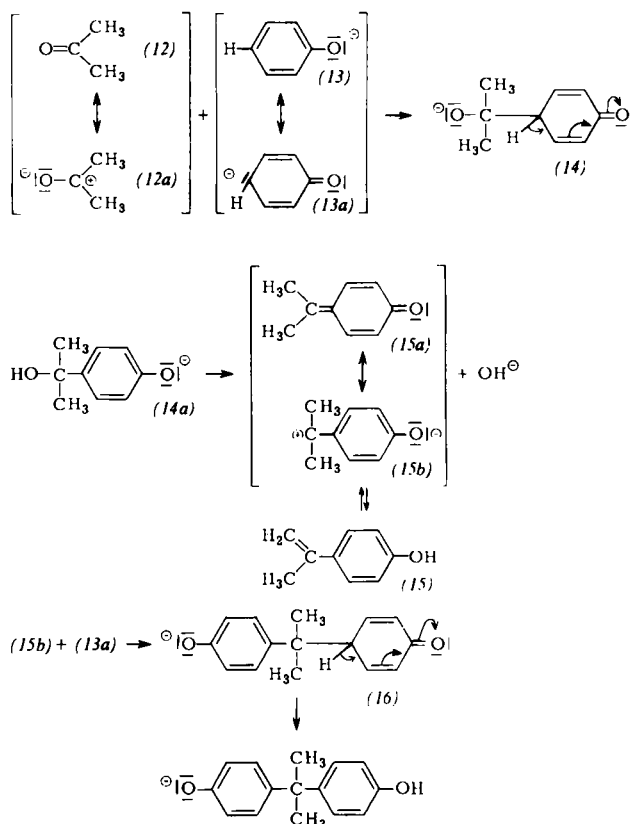
[55] J. v. Braun, Liebigs Ann. Chem. 472, 1 (1929); E. Leibnitz u. K. Naumann, Chem. Techn. 3, 5 (1951).

Phenol) ist der erste geschwindigkeitsbestimmend. Der zweite Reaktionsschritt verläuft rasch und mit großer Wärmetönung.

Schema 1 erlaubt auch zwanglos die Deutung der Nebenprodukte der Kondensation von Phenol mit Aceton. Addition von (9a) an die o-Stellung des Phenols führt zu 2-(o-Hydroxyphenyl)-2-(p-hydroxyphenyl)-propan (2), an die o- und p-Stellung des Phenols zu 2,4-Bis-(p-Hydroxycumyl)-phenol (3). Chromanderivate können durch Ringschluß der aus zwei Molekülen o-Isopropenylphenol [56] oder aus einem Mol o- und einem Mol p-Isopropenylphenol gebildeten Dimeren entstehen:



Tatsächlich bildet o-Isopropenylphenol unter dem Einfluß saurer Katalysatoren sehr leicht 2'-Hydroxy-2-methyl-4,4-dimethylflavan (Fp = 97 °C); aus einem äquimolaren Gemisch von o- und p-Isopropenylphenol entsteht 4'-Hydroxy-2-methyl-4,4-dimethylflavan (Fp = 133 °C) (4a). 2,2-Dimethyl-4-p-hydroxyphenyl-4-methylchroman (4) entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit durch Kondensation von Phenol mit Mesityloxyd, das im Reaktionsgemisch aus Aceton gebildet wurde. Durch Umsetzung von Mesityloxyd mit Phenol in Gegenwart von Chlorwasserstoff kann (4) leicht in guter Ausbeute erhalten werden [57].



Schema 2. Alkalisch katalysierte Kondensation von Aceton mit Phenol zu 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan.

[56] W. Baker, R. F. Curtis u. J. F. W. McOmie, J. chem. Soc. (London) 1952, 1774.

[57] A. Dianin, J. russ. physik. Ges. 46, 1310 (1914).

Den Mechanismus der alkalisch katalysierten Kondensation zeigt das Schema 2.

Die durch Salzbildung stabilisierte chinoide Grenzform (13a) des Phenolat-Ions lagert sich in die Elektronenlücke der mesomeren Grenzform des Acetons mit aufgerichteter Doppelbindung (12a). Es entsteht das Anion des p-Hydroxyphenyl-dimethylcarbinols (14a). Dieses Carbinol, das sich auch aus p-Hydroxyacetophenon und Methylmagnesiumjodid leicht herstellen läßt, ist unter den Bedingungen der alkalischen Kondensation nicht stabil. Es spaltet oberhalb 100 °C Wasser ab und geht in p-Isopropenylphenol über. Im nächsten Reaktionsschritt tritt p-Isopropenylphenol in der polarisierten Form des Carbeniumphenolates (15b) mit einem weiteren Phenolat-Ion (13a) zu (16) zusammen, das sich durch Proton- und Elektronenverschiebung zum Anion des 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propans aromatisiert. Auch hier gelangt man zu den gleichen Reaktionsprodukten, wenn p-Isopropenylphenol (15) alkalisch mit Phenol kondensiert wird. Alkalische und saure Kondensation unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß die Zwischenprodukte mit Carbeniumstruktur [(6), (9a)] reaktionsfähiger sind als die chinoide Grenzform des Phenolat-Ions mit Carbeniatstruktur (13a).

4. Eigenschaften und Analyse der Dihydroxy-diarylmethan-Derivate

4,4'-Dihydroxy-diarylmethan-Derivate sind gut kristallisierte, hochschmelzende Substanzen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Äthern und Ketonen oder in heißen Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan, Benzol, Toluol und Xylol. In Substanz und in saurer Lösung sind sie gegen Luftsauerstoff recht beständig; in alkalischer Lösung wirkt Sauerstoff verfärbend. Die wasserlöslichen Ammoniumsalze spalten bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhten Temperaturen rasch Ammoniak ab.

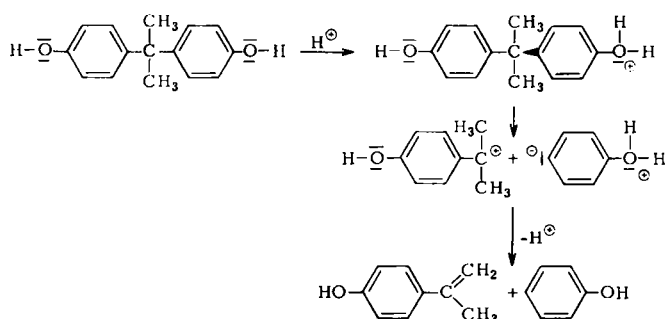
Dihydroxy-diarylmethan-Derivate können quantitativ durch bromometrische und potentiometrische Titration bestimmt werden. Zur Reinheitsprüfung werden Schmelz- und Erstarrungspunkt ermittelt. Papier- und Dünnschichtchromatographie erlauben die Trennung der Bis-(p-hydroxyphenyl)-alkane von den Nebenprodukten. In vielen Fällen können sie durch Kuppeln mit Diazoniumsalzen charakterisiert und durch ihre Infrarotspektren identifiziert werden.

5. Spaltung der Dihydroxy-diarylmethan-Derivate

4,4'-Dihydroxy-diarylmethan-Derivate können thermisch [55] und hydrolytisch gespalten werden. Sie bilden beim Erhitzen oberhalb 250 °C unter Normaldruck oder im schwachen Vakuum aromatische Hydroxyverbindungen, alkenylsubstituierte aromatische Hydroxyverbindungen und nicht destillierbare harzartige Produkte. Die thermische Spaltung von Bisphenol A ergibt Phenol, p-Isopropylphenol und harzartige Substanzen. Das Isopropylphenol entsteht dabei durch Disproportionierung des primär gebildeten Isopropenylphenols. Bei der thermischen Spaltung des 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-cyclohexans kann dagegen neben Phenol das wesentlich beständigere 1-(p-Hydroxyphenyl)-cyclohex-1-en isoliert werden [55].

Durch saure und alkalische Verbindungen wird die Zersetzungstemperatur wesentlich erniedrigt. Bereits oberhalb 150 °C werden Bis-(p-hydroxyaryl)-alkane unter der Einwirkung saurer Substanzen wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Zinkchlorid, Kaliumbisulfat oder saurer Bleicherden auch in völliger Abwesenheit von Wasser gespalten. Es entstehen etwa ein Mol der entsprechenden aromatischen Hydroxyverbindung auf ein Mol Bisphenol sowie Alkenylphenole [58], ihre Polymerisationsprodukte, Alkylphenole und undefinierte harzartige Substanzen. Besonders stabile Alkenylphenole wie 1-(p-Hydroxyphenyl)-cyclohex-1-en lassen sich in brauchbaren Ausbeuten gewinnen.

Der Mechanismus der sauren Spaltung wird am besten durch das Schema 3 wiedergegeben.



Schema 3. Saure Spaltung des 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan.

Durch die Anlagerung eines Protons oder einer Lewis-säure an die phenolische OH-Gruppe wird die Bindung zum zentralen C-Atom geschwächt. Nach der Spaltung stabilisieren sich die Ionen zu p-Isopropenylphenol und Phenol. Entsprechend wird p-Cumylphenol im gleichen Temperaturbereich in α -Methylstyrol und Phenol gespalten. Das Proton kann bei der sauren Spaltung nicht nur an der freien Hydroxylgruppe, sondern auch an Ester- und Äthergruppen angreifen. So wird das Monoacetat des Bisphenols A in Phenylacetat und p-Isopropenylphenol, das Diacetat in Phenylacetat und p-Isopropenylphenylacetat, p-Cumylphenylacetat in Phenylacetat und α -Methylstyrol gespalten. In allen diesen Fällen liegen die Spalttemperaturen unter 200 °C.

Wesentlich glatter und unter Bildung definierter Verbindungen in hohen Ausbeuten verläuft die alkalische Spaltung der 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan-Derivate oberhalb 170 °C [59]. Hier werden im wesentlichen nur Alkenylphenole und Phenole im molaren Verhältnis gebildet. Da bei der alkalischen Katalyse Nebenreaktionen wie Disproportionierung und Polymerisation der Alkenylphenole nur in sehr geringem Umfange eintreten, können Alkenylphenole in Ausbeuten von über 90% isoliert werden. Dadurch ergibt sich ein einfacher Weg zur Herstellung einer großen Zahl von p-Alkenylphenolen. Als charakteristisches Beispiel beschreiben wir die alkalische Spaltung von Bisphenol A.

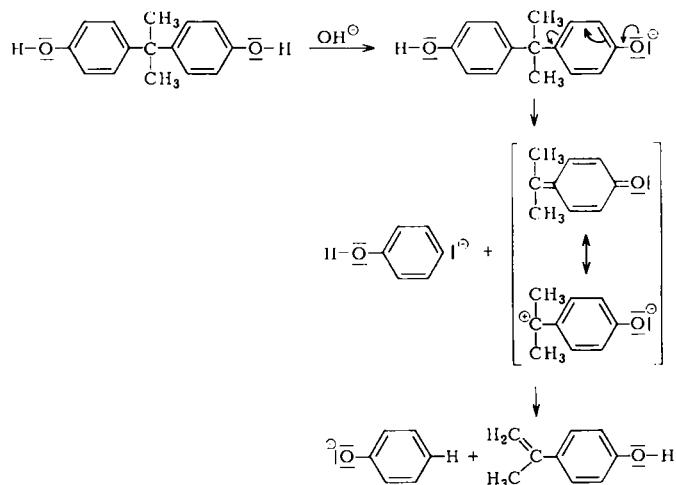
Bisphenol A wird mit einem alkalischen Katalysator (0,01 bis 1 % Natriumhydroxyd, -carbonat, -phenolat, -acetat) bei 10 Torr auf 170 bis 230 °C erhitzt. Dabei destilliert ein Ge-

[58] B. B. Corson et al., J. org. Chemistry 23, 544 (1958).

[59] Belg. Pat. 503367 (1960), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: H. Krimm u. H. Schnell.

misch von p-Isopropenylphenol ($K_p = 120^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$) und Phenol über, das durch Destillation getrennt wird. Die Ausbeute an p-Isopropenylphenol ($F_p = 84^\circ\text{C}$) beträgt mehr als 90 %.

Der Mechanismus der alkalischen Spaltung ist im Schema 4 dargestellt.



Schema 4. Alkalische Spaltung von 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan

Durch die Ablösung eines Protons von einer Hydroxylgruppe des Bisphenols A wird die Verschiebung der Elektronen zu einer chinoiden Grenzform erleichtert. Dadurch lockert sich die Bindung zwischen dem zentralen C-Atom und dem zweiten aromatischen Rest. Schließlich wird das Phenol in Form eines isomeren Phenolats abgespalten. Das daneben gebildete Chinonmethid steht in Mesomerie mit der Carbeniumphenolat-Form des p-Isopropenylphenols, aus der durch Protonenverschiebung p-Isopropenylphenol entsteht.

Entsprechend diesem Mechanismus wird das Monoacetat des 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan durch Alkali in Phenylacetat und p-Isopropenylphenol gespalten, während das Diacetat stabil ist. p-Cumylphenol und p-Cumylphenylacetat sind in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bis 300 °C beständig. Wässrige Alkalilaugen hydrolysieren bei hohen Temperaturen 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-Derivate nicht zu den Carbinolen, sondern zu den Oxoverbindungen und Phenolen [60]. Aus 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan werden beim Erhitzen mit wässriger Natronlauge auf 240 °C unter Druck Aceton und Phenol in guter Ausbeute gebildet.

Die hydrierende Spaltung von 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan-Derivaten mit Schwermetallkatalysatoren führt zu p-Alkylphenolen und Phenolen. So bildet 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan bei der Hydrierung in der flüssigen Phase [61] bei 160 °C mit wismuthaltigen Nickelkatalysatoren, in der Dampfphase [62] bei 330 °C mit Nickel-Kupfersulfid-Katalysatoren auf Chrom-Aluminiumoxydträgern p-Isopropylphenol und Phenol in hoher Ausbeute.

Eingegangen am 14. Juni 1962 [A 273]

[60] DBP. 1094759 (1960), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: K. H. Meyer u. H. Schnell.

[61] DRP. 467640 (1928), Schering-Kahlbaum A.G., Erf.: H. Jordan; DRP. 479352 (1929), Schering-Kahlbaum A.G., Erf.: H. Jordan.

[62] DBP. 1105428 (1961), Farbenfabriken Bayer A.G., Erf.: G. v. Schuckmann u. H. Schnell.