

4,4'-Isopropyliden-diphenol-monocarbonsäuren als Basis von Resolcarbonsäuren für wasserlösliche Kunstharzbindemittel

Von

H. Junek, G. Pampouchidis und H. Rauch-Puntigam*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität in Graz
und dem Forschungszentrum der Vianova Kunstharz AG, Graz, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. März 1973)

4,4'-Isopropylidene-diphenol-monocarboxylic Acids as Basis of Resolcarboxylic Acids of Water Soluble Synthetic Resin Binders

Isolation and properties of 4-(p-hydroxyphenyl-isopropylidene)-p-phenylenoxy-acetic acid (**3 a**) and homologous products are described. Obtained from 4,4'-isopropyliden-diphenol and chloroacetic acid, **3 a** reacts with formaldehyde to resolcarboxylic acids, used as base components for water soluble synthetic resin binders.

Die unter alkalischen Reaktionsbedingungen gewonnenen, relativ niedermolekularen Umsetzungsprodukte aus Formaldehyd und p-Alkylphenolen (Resole)¹ sind wegen ihrer hohen Reaktivität häufig verwendete Vernetzungskomponenten für Kunstharzbindemittel in Einbrenngrundierungen. Im Zuge der Entwicklungsarbeiten für wasserlösliche Kunstharzbindemittel stellte sich heraus, daß selbst die unter schonendsten Bedingungen gewonnenen Resole keinen ausreichend polaren Charakter besaßen, um über längere Zeiträume in verdünnten wäßrigen Lacklösungen homogen verteilt zu bleiben.

Es war daher wünschenswert, in einem definierten Molekül die für die spätere Vernetzung wertvolle Resolgruppierung mit einer Carboxylfunktion zu kombinieren, die (in Salzform) eine ausreichende Stabilität des Moleküls in verdünnten wäßrigen Lösungen voraussehen ließ. In Anlehnung an den Begriff Resol ist für die neue Substanzklasse der Terminus Resolcarbonsäure gewählt worden.

Als einfachste Basisverbindung haben wir die aus 4,4'-Isopropyliden-

* Herrn Prof. Dr. K. Winnacker zum 70. Geburtstag gewidmet.

diphenol² („Bisphenol A“, **1**) und Chloressigsäure (**2a**) erhältliche 4-(p-Hydroxyphenyl-isopropyliden)-p-phenylenoxyessigsäure **3a** sowie homologe Verbindungen synthetisiert und vergleichend untersucht.

Die nach Patentangaben³ durchgeführte alkalische Kondensation von **1** mit **2a** im Molverhältnis 1 : 1 liefert kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern ein Gemisch von nicht umgesetztem Bisphenol A, Monoessigsäure **3a** und der wegen der Gleichwertigkeit der phenolischen Gruppen in **1** zu erwartenden Bis-essigsäure **4a**⁴, wobei die beiden Säuren im Molverhältnis 3 : 1 gebildet werden. Die quantitative Trennung dieser drei Komponenten erweist sich als relativ schwierig und kann auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Na-Salze von **1**, **3a** und **4a** erfolgen. Die Identifizierung sowohl im Gemisch als auch einzeln ist durch Kombination von Dünnschichtchromatographie, Komplexbildung mit FeCl₃ sowie durch NMR-Spektroskopie möglich (siehe exper. Teil).

Es ist nun versucht worden, durch Variation der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Molverhältnis, Reaktionsdauer und Alkalimenge eine Optimierung der Ausbeute an **3a** zu erreichen. Zunächst muß festgestellt werden, daß bei allen Versuchen ein wechselndes Gemisch aus nicht umgesetztem **1** mit **3a** bzw. **4a** erhalten worden ist. Wie aus der Gegenüberstellung in Tab. 1 ersichtlich, verschiebt sich (bei einem Molverhältnis von 1 : 1 der Reaktanten **1** und **2a** und 2stdg. Reaktionsdauer) das Verhältnis Monoessigsäurederivat (**3a**) zu Bisessigsäurederivat (**4a**) mit steigender Temperatur zugunsten von **4a**; die Menge des nicht umgesetzten Bisphenols nimmt mit steigender Temperatur entsprechend ab.

Wird Zeit und Temperatur konstant gehalten — 2 Stdn., 80° —, dagegen aber das Molverhältnis **1** zu **2a** verändert (siehe Tab. 1), so ist bei einem Überschuß an Bisphenol A wohl die Ausbeute an **3a** relativ groß, der Nachteil liegt jedoch in der großen Menge an nicht umgesetztem Bisphenol A. Eine Verlängerung der Reaktionszeit begünstigt im allgemeinen wieder die Bildung des Bisproduktes **4a**. Auch ein Überschuß an Alkali wirkt in dieser Richtung; es wurde aus diesem Grunde stets auf 1 : 1 zum Bisphenol eingestellt.

In weiterer Folge sind auch durch Umsetzung von **1** mit β -Halogenpropionsäuren die 3-(p-Hydroxyphenyl-isopropyliden)-p-phenylenoxypropionsäure **3b** und das entsprechende Bisprodukt **4b** dargestellt worden. Zunächst kann festgestellt werden, daß die Ausbeuten bei Verwendung von β -Brompropionsäure (**2c**) etwas geringer sind als bei Verwendung des β -Chlorderivates **2b**. Es ist jedoch überraschend, daß das Reaktionsprodukt stets nur aus Monopropionsäure **3b** und nicht umgesetztem Bisphenol A bestand, welche leicht zu trennen sind.

Das Bisprodukt **4b** ist nur bei extremem Überschuß an **2b** zu erhalten bzw. bei einer Versuchsanordnung, bei der zu einer schwach alkalischen Bisphenol A-Vorlage die Halogenfettsäure gleichzeitig mit verd. NaOH zugegeben wurde. Die Identifizierung der beiden Reaktions-

produkte **3 b** und **4 b** läßt sich wie für **3 a** und **4 a** durch Kombination von *DC*, Komplexbildung mit Fe und NMR-Spektroskopie, z. T. auch im Gemisch durchführen (siehe exper. Teil).

Als Ursache für die überwiegende Bildung des Monopropionderivates **3 b** können zwei Faktoren angesehen werden. Einerseits sind die β -Halogen-carbonsäuren weniger reaktiv als die α -substituierten, wodurch z. T. eine

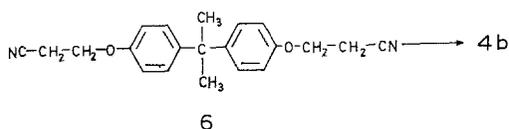
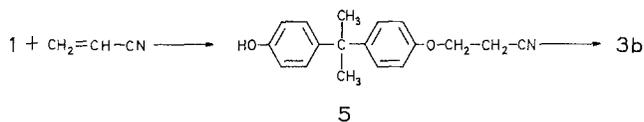
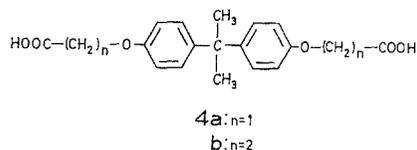
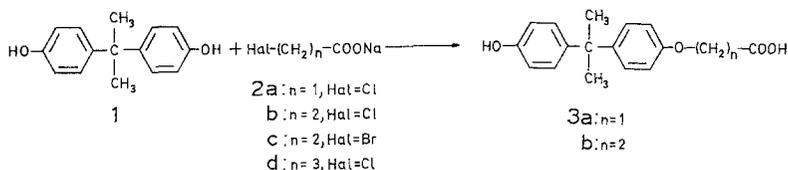


Tabelle 1. Umsatz von **1 a** mit **2 a** bei Variation der Reaktionsparameter

Stdn.	T, °C	Molverhältnis		isolierte Produkte in Mol		
		1	2a	1	4a	3a
2	100	1	5	0,11	0,92	—
2	100	1	1	0,43	0,25	0,32
2	80	1	2	0,44	0,25	0,26
2	80	1	1	0,44	0,12	0,42
4	80	1	1	0,20	0,35	0,45
2	80	1	0,5	0,60	0,06	0,34
2	80	1	0,1	0,85	—	0,15
2	40	1	1	0,65	0,04	0,36
20	20	1	1	0,70	—	0,30

Selektivität bedingt ist. Andererseits ist die Umwandlung von β -Halogen-carbonsäuren im alkalischen Medium in Acrylsäure gegeben, welche tatsächlich in der wäßrigen Phase des Reaktionsgemisches nachgewiesen werden kann.

Nach *Lichtenberger, Core* und *Geyer*⁵ wird aus Bisphenol A und Acrylnitril durch Cyanäthylierung das 2,2-Bis-(*p*-cyanäthoxyphenyl)-propan (**6**) gebildet. Da hierbei das gleichzeitig als Lösungsmittel fungierende Acrylnitril im Überschuß vorhanden ist, wurde das Mono-cyanäthylierungsprodukt **5** nicht erhalten. Bei Durchführung der Reaktion in *DMF* in Anwesenheit geringer Alkalimengen mit einem Molverhältnis der Reaktanten von 1 : 1 gelang es uns **5** zu isolieren, wobei auch hier wieder eine Trennung von **1** und dem Bisprodukt **6** notwendig war. Die beiden Cyanäthylierungsprodukte (**5** und **6**) konnten durch saure Hydrolyse in die entsprechenden Säuren **3 b**⁵ und **4 b** übergeführt werden.

Eigenschaften und Derivate

Im Rahmen der Charakterisierung der aus Bisphenol A erhaltenen Derivate **3 a**, **3 b**, **4 a**, **4 b** sowie **5** und **6** sind Reaktionen der funktionellen Gruppen untersucht und Aciditätsbestimmungen durchgeführt worden.

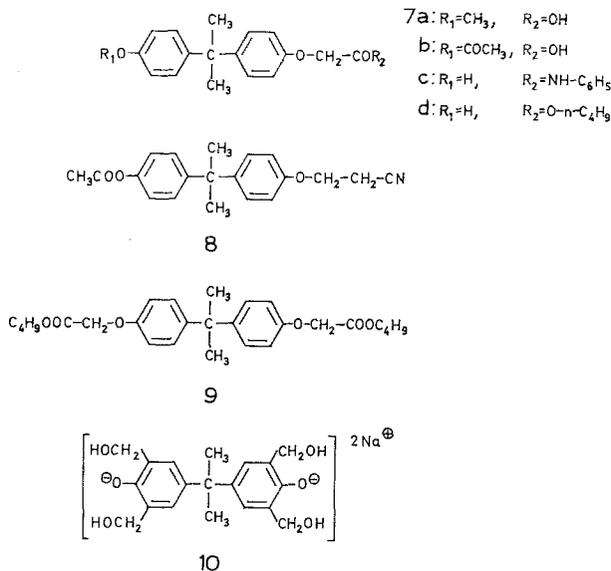
Bei der Verseifung des Mono-cyanäthylierungsproduktes **5** stellten wir fest, daß bei der alkalischen Hydrolyse mit *2n*-NaOH bereits bei Raumtemperatur nach einigen Stunden eine quantitative Spaltung auch der Ätherbindung eintritt; nach dem Ansäuern wird **1** erhalten. Im Gegensatz dazu ist die Säure **3 b** gegenüber NaOH beständig.

Derivate der genannten Verbindungen lassen sich sowohl vom phenolischen Hydroxyl als auch von der Carboxylgruppe ableiten.

So wird mit Dimethylsulfat aus **3 a** die O-Methylverbindung **7 a** erhalten, während Essigsäureanhydrid das O-Acetat **7 b** liefert. Wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen versucht **3 b** zu acylieren, so kommt es zur Abspaltung des O-Propionylrestes; als Reaktionsprodukt wird Bisphenol A-diacetat isoliert. Im Gegensatz dazu gelingt es in guter Ausbeute, das Mono-cyanäthylierungsprodukt **5** zu acetylieren (**8**), so daß für die Spaltung im Falle der Verbindung **4 b** die freie Carboxylfunktion entscheidend sein muß. Es kann angenommen werden, daß über ein gemischtes Anhydrid eine Umacylierung eingeleitet wird, welche zur Bildung des Bisphenol A-acetates führt. Auch Derivate der Carboxylgruppe sind leicht zugänglich; so wurden das Anilid **7 c** und die Mono- bzw. Dibutylester **7 d** und **9** synthetisiert.

Die Aciditätsbestimmungen der O-Carbonsäuren **3 a—b** und **4 a—b** im Vergleich mit Bisphenol A sind auf potentiometrischem Wege durchgeführt worden (siehe exper. Teil), und zwar *A* durch Titration einer wäßrigen NaOH-Lösung der Säuren, wobei nur die Dissoziations-

konstante der phenolischen Gruppe (pK_1) bestimmt werden kann, da die freien Säuren in H_2O wenig löslich sind und ausfallen; die in Kolonne *A* der Tab. 2 eingetragenen Konstanten der Carboxylgruppen (pK_2) sind aus *B* extrapoliert bzw. berechnet. Durch Methode *B*, Titration einer



Lösung der Säuren in äthanolischer NaOH, wird das Ausfallen verhindert und pK_1 und pK_2 sind bestimmbar. Schließlich wurde auch eine direkte Titration der Säuren (*C*) aus wäßrig-äthanolischer Lösung mit NaOH durchgeführt. Eine Übersicht über die Ergebnisse bringt Tab. 2.

Tabelle 2. Potentiometrisch ermittelte pK -Werte der Verbindungen **1**, **3a–b** und **4a–b** (* = extrapolierte bzw. ber. Werte)

$R = (CH_3)_2C(p-C_6H_4-)_2$		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1	HO—R—OH	$pK_1 \approx pK_2$ 9,85	11,20	11,50
3a	HO—R—O—CH ₂ —COOH	pK_1 9,75 pK_2 3,20*	11,15 4,15	11,45 4,50
4a	$(CH_3)_2C(p-C_6H_4-OCH_2COOH)_2$	$pK_1 \approx pK_2$ 3,25*	4,15	4,50
3b	HO—R—O—CH ₂ —CH ₂ —COOH	pK_1 9,85 pK_2 4,35*	11,25 5,30	11,50 5,70
4b	$(CH_3)_2C(p-C_6H_4-OCH_2CH_2COOH)_2$	$pK_1 \approx pK_2$ 4,40	5,40	5,70

Die unterschiedlichen pK -Werte in den Spalten *A*, *B* und *C* der Tab. 2 sind einerseits auf die pH -Differenz der Elektrode nach verschieden langer Quellung in wäßrig-äthanol. Lösung (5 bzw. 10 Tage), andererseits auf die Änderung der Dissoziation in dieser Lösung (*Kuhn* und *Wassermann*⁶) zurückzuführen.

Die in Spalte *A* angegebenen pK_1 -Werte von Bisphenol A, der Monoessigsäure **3 a** und der Mono-propionsäure **3 b** entsprechen den bekannten Werten für eine phenolische Dissoziation. Die pK_2 -Werte der Mono- und Bis-essigsäure **3 a** und **4 a** sind mit dem pK -Wert der Phenoxyessigsäure vergleichbar⁷. Setzt man die pK_2 -Werte der Monoessigsäure **3 a** mit denen der Monopropionsäure **3 b** in Relation, so ergibt sich durchwegs (*A*, *B*, *C*) eine Differenz von 1,2. Auch zwischen den Bisprodukten **4 a** und **4 b** ist die gleiche Differenz festzustellen. Die Ursache dürfte in der größeren Entfernung der Carboxylgruppe vom Äthersauerstoff liegen.

Die Annahme, daß bei den beiden Bisprodukten **4 a** und **4 b** $pK_1 \approx pK_2$ sei, ist nur teilweise berechtigt. Aus den Titrationskurven sind zwar keine Wendepunkte ersichtlich, aus rein statistischen Gründen⁸ muß das Verhältnis $K_1 : K_2$ jedoch mindestens 4 : 1 sein, das heißt, K_1 ist doppelt und K_2 halb so groß wie bei der entsprechenden Monocarbonsäure. Deshalb müssen die gefundenen Werte jeweils dem Mittelwert aus pK_1 und pK_2 entsprechen; dieser stimmt mit dem pK_2 -Wert des jeweiligen Monosubstitutionsproduktes überein.

Umsetzungen mit Formaldehyd

Wie eingangs erwähnt, ist zu erwarten, daß die aus Bisphenol A erhaltenen Monocarbonsäurederivate (**3 a**, **3 b**) durch Umsetzung mit Formaldehyd zu „Resolcarbonsäuren“ führen, welche den geforderten technischen Ansprüchen genügen sollten. Da jedoch unter den gegebenen technischen Bedingungen der Kondensation von **1** mit Chloressigsäure stets ein Gemisch von **3 a** und **4 a** sowie nicht umgesetztes **1** erhalten wird, wurde versucht, durch eine vergleichende Untersuchung der Reaktivität der dargestellten Monocarbonsäuren **3 a** und **3 b** (sowie von Bisphenol A selbst) gegenüber CH_2O Rückschlüsse auf den qualitativen und quantitativen Ablauf dieser Umsetzung zu gewinnen.

Bisphenol A kann nach einer von *Seto* und *Horiuchi*⁹ eingeführten Methodik in die Tetramethylolverbindung übergeführt werden, welche als Dinatriumsalz (**10**) in kristalliner Form isoliert wurde.

Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, sind bei einem gleichbleibenden Molverhältnis von Bisphenol A : CH_2O : NaOH 1 : 4 : 1 die Reaktionsprodukte in dreierlei Hinsicht untersucht worden:

a) Titration des nicht umgesetzten Formaldehyds mittels der „Natriumsulfit-Methode“ (siehe exper. Teil).

b) Dünnschichtchromatographie unter Verwendung von Bisphenol A und der Tetramethylolverbindung **10** als Vergleichssubstanz.

c) NMR-Spektroskopie unter Beachtung des Aufspaltungsbildes der arom. Protonen als Maß für die fortschreitende Methylierung.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, wird nur bei Temperaturen um 60° ein nahezu quantitativer Formaldehyd-Umsatz mit Bisphenol A in relativ kurzer Zeit erreicht, während bei 40° dazu noch 15 Stdn. notwendig sind.

Die Dünnschichtchromatographie zeigt bei Verwendung von Bisphenol A und **10** als Bezugssubstanzen, wie in Abb. 1 schematisiert dargestellt, daß die R_f -Werte mit zunehmender Methylierung kleiner werden, wobei zwischen Bisphenol-A und **10** maximal 3 Flecken sichtbar sind, welche mit großer Wahrscheinlichkeit den Mono-, Di- und Tri-Methylolverbindungen von **1** zuzuordnen sind. Bei 20° wird auf diese Weise die tetrasubstituierte Verbindung **10** nach 6 Stdn. gebildet, nach 15 Stdn. ist sie nahezu ausschließ-

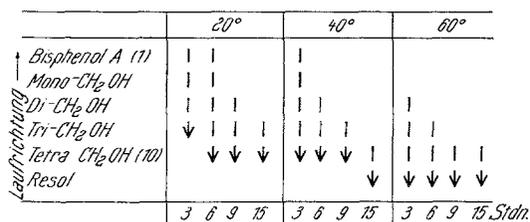


Abb. 1. Schematische Darstellung der Dünnschichtchromatographie von Bisphenol A—Formaldehydumsetzungen

liches Reaktionsprodukt. Bei 40° werden bereits höher kondensierte Produkte — Resole — gebildet, deren R_f -Werte nahe dem Start liegen. Bei 60° schließlich ist die Resol-Stufe schon nach 3 Stdn. erreicht und der Anteil von Di- und Tri-Methylolkörpern sehr gering.

Eine weitere Bestätigung dieser Befunde ist durch die NMR-Spektroskopie gegeben. Zum Vergleich sei die Analyse von Resorcin—Phenol—Formaldehyd-Harzen durch NMR-Spektroskopie, wie sie *Anderson, Haines* und *Stark*⁹ angeben, erwähnt.

Tabelle 3. Formaldehydumsatz von Bisphenol A
Umgesetzter Formaldehyd (in % der eingesetzten Menge) nach x Stdn.
Reaktionszeit

°C	Stdn.			
	3	6	9	15
20	58	67	72	78
40	77	86	89,8	93,3
60	92,5	94	95	97

Während im Spektrum des Bisphenol A die Signale der arom. Protonen aus beiden Phenylkernen symmetrisch und identisch erscheinen ($\delta = 6,75$ bis $7,25$ ppm), wird mit einsetzender Methylierung die CH_2 -Gruppe bei $\delta = 4,45$ ppm bzw. die Hydroxylgruppe bei $\delta = 5,5$ ppm sichtbar. Gleichzeitig überlappen sich die Signale der Kernprotonen durch die nicht mehr gegebene magnetische Äquivalenz. Bei höherer Temperatur und längerer

Reaktionszeit ist ein Signal bei $\delta = 6,9$ ppm sichtbar, welches mit großer Wahrscheinlichkeit von aromatischen Protonen herrührt, deren Benzolkerne höher kondensiert sind.

Die Kondensationen des Monoessigsäurederivates **3 a** wurde in ähnlicher Weise durchgeführt mit dem Molverhältnis **3 a** : CH_2O : NaOH von 1 : 2 : 1 sowie mit Reaktionszeiten von 6, 9 und 15 Std. bei 20, 40 und 60° .

Tab. 4 gibt einen Überblick über die Formaldehydumsätze von **3 a**. Ein Vergleich mit den Bisphenol A— CH_2O -Reaktionen (Tab. 2) zeigt, daß **3 a** bei 20° nur etwa 50% Umsatz aufweist und daß selbst bei 60° Reaktionstemperatur die Werte des Bisphenol A nicht erreicht werden.

Die im Vergleich mit Bisphenol A abgeschwächte Reaktionsfähigkeit der Monoessigsäure **3 a** mit CH_2O ist auch bei der dünn-schicht-chromatographischen Auswertung der Ansätze ersichtlich.

Tabelle 4. Formaldehydumsatz von **3 a** und **3 b**
Umgesetzter Formaldehyd (in % der eingesetzten Menge) nach x Std. n.
Reaktionsdauer

$^\circ\text{C}$	6		9		15 Std. n.	
	3 a	3 b	3 a	3 b	3 a	3 b
20	38	38	45	44	54	54
40	59	60	69	68	83	82
60	76	76	86	85	92	92

Wie in Abb. 2 schematisiert dargestellt, kann beobachtet werden, daß bei 20° nach 6 Std. noch **3 a** vorhanden ist und daß daneben zwei Kondensationsprodukte (in etwa gleicher Menge) vorliegen, welche den Mono- und Dimethylolverbindungen von **3 a** zuzuschreiben sind. Bei 40° ist **3 a** nur nach kurzen Reaktionszeiten nachweisbar, das Verhältnis der beiden Kondensationsprodukte hat sich zugunsten des Dimethylolkörpers verschoben. Bei 60° schließlich ist **3 a** auch nach kurzer Zeit nicht mehr vorhanden, nach längeren Reaktionszeiten sind neben der Dimethylolverbindung zwei weitere Produkte nachweisbar, denen der Charakter von Resolcarbonsäuren zugeschrieben werden muß.

Auch die NMR-Spektroskopie liefert zu diesen Befunden wieder wesentliche Hinweise, die vor allem aus der Verschiebung des Integrationsverhältnisses der Methylprotonen ($\delta = 1,52$ ppm) zu den Methylenprotonen ($\delta = 4,50$ ppm) resultieren.

Während dieses Verhältnis bei **3 a** 6 : 2 ist, verschiebt es sich nach einer Reaktionsdauer von 6 Std. bei 20° auf 6 : 3,3. Daraus ergibt sich, daß nur ein Teil von **3 a** mit CH_2O reagiert hat und die erhaltenen Produkte Mono-

und Dimethylolkörper sind. Nach 6 Stdn. bei 40° liegt das Protonenverhältnis bereits bei 6 : 4,3, was unter Berücksichtigung von noch vorhandenem **3 a** auf das Vorliegen der 2,2'-Dimethylolverbindung hindeutet. Bei schärferen Reaktionsbedingungen verschiebt sich die Relation weiter zugunsten der Methylenprotonen, so daß nach 15 Stdn. bei 60° ein Maximum von 6 : 5,8 erreicht wird. Ein kleineres Verhältnis kann nicht gefunden werden, da dies bei weiterer Reaktion durch die auftretende Vernetzung unmöglich wird.

In gleicher Weise wie mit **3 a** sind auch CH₂O-Kondensationen mit der Monopropionsäure **3 b** durchgeführt worden. In Tab. 4 sind die entsprechenden Umsätze der CH₂O-Reaktion angegeben. Sie weichen nur unwesentlich von den Daten für **3 a** ab. Auch die Auswertung der Dünnschicht-Chromatographie und der NMR-Spektroskopie zeigt, daß zwischen **3 a** und **3 b** kein signifikanter Unterschied in der Reaktivität aufscheint.

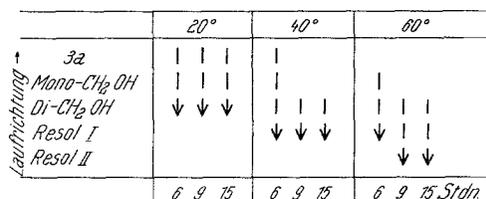


Abb. 2. Schematische Darstellung der Dünnschichtchromatographie von **3 a**—Formaldehydumsetzungen

Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Befunde ergeben ein ziemlich genaues Bild des reaktiven Verhaltens von Bisphenol A bei der Umsetzung mit Halogenfettsäuren zu Mono- bzw. Bis-carbonsäuren, welche bei der anschließenden Kondensation mit Formaldehyd die entsprechenden Resolcarbonsäuren liefern. Geht man davon aus, daß bei den praxisüblichen Reaktionsbedingungen der Umsetzung von Bisphenol A mit chloressigsäurem Natrium das Reaktionsgemisch etwa 40% nicht umgesetztes Bisphenol A enthält, so entsteht neben dem gewünschten Monosubstitutionsprodukt **3 a** auch noch die Bis-Säure **4 a** im Verhältnis von etwa 3 : 1. Die vergleichende Untersuchung der Reaktivität von Bisphenol A, **3 a** und **3 b** zeigt, daß die erstgenannte Verbindung gegenüber Formaldehyd bei weitem die reaktionsfreudigste ist, während **4 a** erwartungsgemäß nicht angegriffen wird. Somit wird bei der anschließenden Umsetzung des oben erwähnten Reaktionsgemisches sehr rasch die Methylierung des noch vorhandenen Bisphenol A einsetzen, begleitet von der Methylierung von **3 a**. Aus den angegebenen Relationen tritt daher neben der Bildung der gewünschten **3 a**-Resolcarbonsäure die Vernetzungsreaktion

auf Basis der Tetramethylolverbindung **10** mindestens im gleichen Umfang auf. Daneben ist noch eine beträchtliche Menge der Diessigsäure **4 a** nachweisbar, welche an der Reaktion mit CH_2O nicht teilnimmt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte, mit einem Büchi-Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt, sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer, die NMR-Spektren auf einem Varian A 60 A-Gerät aufgenommen (*TMS* als innerer Standard). Für die Aciditätsbestimmungen ist ein Metrohm Potentiograph E 436 verwendet worden.

1. 4-(*p*-Hydroxyphenyl-isopropyliden)-*p*-phenylenoxyessigsäure (**3 a**)

Eine Suspension von 25,0 g Bisphenol A (**1**) in 25 ml H_2O wird auf 60° erhitzt, innerhalb von 30 Min. 10,7 ml 44proz. NaOH zugetropft und weitere 30 Min. auf 85° gehalten. In die Lösung werden dann innerhalb 1 Stde. 13,0 g chloressigsaures Natrium unter Rühren zugefügt und nochmals 1 Stde. auf 85° erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch trennt sich in zwei Phasen. Die obere Schichte — ein braunes Öl mit einem pH von 7—8 — wird mit 150 ml Äthanol versetzt. Das ausgefällte Na-Salz von **4 a** wird abgesaugt und das Filtrat im Vak. eingeeengt. Durch Verdünnen mit der 10fachen Menge H_2O fällt nicht umgesetztes Bisphenol A aus, das abgetrennt wird. Nach dem Ansäuern der Mutterlauge mit verd. HCl erhält man **3 a** als kristallinen Niederschlag; farblose Blättchen, Schmp. (aus Toluol) 157° , Ausb. 8,1 g = 26% d. Th.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 71,31, H 6,34. Gef. C 71,35, H 6,39.

NMR (in *DMSO*): CH_3 1,6 ppm, CH_2 4,60 ppm, Aromat 6,75—7,25 ppm.

Eine Unterscheidung von **3 a** und **4 a** im NMR-Spektrum ist durch das verschiedene Integrationsverhältnis der CH_3 - und CH_2 -Protonen, und durch die unsymmetrische Aufspaltung des Aromatensignals in **3 a** möglich.

2. 3-[4-(*p*-Hydroxyphenyl-isopropyliden)-phenylenoxy]-propionsäure (**3 b**)

2,3 g Bisphenol A und 6 ml H_2O werden auf 50° erwärmt und unter Rühren eine Lösung von 2,4 g NaOH in 5 ml H_2O eingetragen. Zu diesem Gemisch gibt man innerhalb 30 Min. 4,3 g β -Chlorpropionsäure, worauf 2 Stdn. zum Sieden erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird durch Ansäuern das Rohprodukt ausgefällt (durch Extraktion der Mutterlauge mit Äther ist Acrylsäure nachweisbar). Man nimmt in NaHCO_3 -Lösung auf und stellt mit verd. HCl auf pH 4 ein. Der Niederschlag (Ausb. 1,1 g = 36% d. Th.) wird aus Äthanol/ H_2O umkristallisiert. Farblose Balken, Schmp. 159° .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 71,98, H 6,71, Gef. C 71,64, H 6,62.

NMR (in *DMSO*): CH_3 1,60 ppm, CH_2 2,70 und 4,17 ppm, Aromat. 6,60—7,20 ppm.

3. 3-[4-(*p*-Hydroxyphenyl-isopropyliden)-phenylenoxy]-propionitril (**5**)

22,8 g Bisphenol A werden mit 7 ml Acrylnitril in 15 ml *DMF* durch Erhitzen auf 60° gelöst. Zur klaren Lösung fügt man 0,5 ml 50proz. KOH und erhitzt 24 Stdn. auf 90° . Danach werden 150 ml H_2O zugegeben, worauf

sich ein langsam kristallin erstarrendes Öl abscheidet; es wird mit H_2O gewaschen und mit 50 ml 2*n*-NaOH 15 Min. bei Raumtemp. gerührt. Der ungelöste Anteil (Bisnitril **6**) wird abgetrennt und die Mutterlauge mit 150 ml H_2O verdünnt, worauf ein flockiger Niederschlag anfällt (Ausb. 6,1 g = 22% d. Th.). Aus Äthanol— H_2O farblose Blättchen, Schmp. 145°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$. Ber. C 77,02, H 6,89, N 4,96.
Gef. C 77,12, H 6,77, N 5,12.

IR (KBr): CH_3 , CH_2 2910—2960 K, CN 2250 K.

NMR (*DMSO*): CH_3 1,60 ppm, CH_2 2,99 und 4,20 ppm, Aromat 6,58 bis 7,25 ppm.

4. 4-(*p*-Methoxyphenyl-isopropyliden)-phenylenoxyessigsäure (**7a**)

2,9 g **3 a** löst man in 50 ml 20proz. NaOH und rührt unter Zugabe von 3,0 g Dimethylsulfat 1 Stde. bei Raumtemp. und eine weitere Stde. bei 100°. Das abgesaugte Produkt wird in H_2O gelöst und mit verd. HCl gefällt (Ausb. 2,1 g = 70% d. Th.). Aus Cyclohexan farblose Nadeln, Schmp. 101°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 72,05, H 6,68. Gef. C 72,00, H 6,61.

NMR (in *DMSO*): CH_3 1,60 ppm, CH_3O 3,71 ppm, CH_2 4,60 ppm, Aromat 6,71—7,18 ppm.

5. 4-(*p*-Acetoxyphenyl-isopropyliden)-phenylenoxyessigsäure (**7b**)

2,9 g **3 a** und 0,8 g Na-Acetat werden mit 5 ml Ac_2O 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von H_2O fällt **7 b** aus; farblose Blättchen (Ausb. 2,4 g = 73% d. Th.). Aus Benzol, Schmp. 115°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 69,50, H 6,14. Gef. C 69,61, H 6,05.

6. 4-(*p*-Hydroxyphenyl-isopropyliden)-phenylenoxy-acetanilid (**7c**)

1,5 g **3 a** und 10 g Anilin werden 2 Stdn. auf 110° erhitzt und das erkaltete Reaktionsgemisch in verd. HCl aufgenommen. Das Rohprodukt digeriert man mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung und kristallisiert aus Benzol/Cyclohexan um. Farblose Nadeln; Schmp. 132°, Ausb. 1,2 g = 61% d. Th.

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Ber. C 76,43, H 6,41, N 3,87.
Gef. C 76,57, H 6,47, N 3,74.

7. 4-(*p*-Hydroxyphenyl-isopropyliden)-phenylenoxy-essigsäure-*n*-butylester (**7d**)

2,9 g **3 a** werden in einem Gemisch von je 10 ml Butanol und Toluol mit 0,5 ml konz. H_2SO_4 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei azeotrop abdestilliert wird. Die abgekühlte Lösung trennt sich nach Neutralisieren mit wäßr. NaHCO_3 in 2 Phasen, wovon die obere mit Äther extrahiert wird. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels verbleibt ein kristalliner Rückstand, der aus Äthanol/ H_2O kristallisierbar ist (Ausb. 3,0 g = 87% d. Th.). Farblose Nadeln, Schmp. 73°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 73,66, H 7,65. Gef. C 73,51, H 7,67.

8. 3-[4-(*p*-Acetoxyphenyl-isopropyliden)-phenylenoxy]-propionitril (8)

0,8 g **5** und 0,3 g Na-Acetat werden mit 5 ml Ac_2O 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Der nach dem Versetzen mit H_2O erhaltene Niederschlag läßt sich aus Äthanol/ H_2O umkristallisieren. Farblose Tafeln, Schmp. 83° .

$C_{20}H_{21}NO_3$. Ber. C 74,28, H 6,55, N 4,33.
Gef. C 74,20, H 6,61, N 4,59.

9. Isopropyliden-bis-(*p*-phenylenoxyessigsäure-*n*-butylester (9)

3,5 g **4 a** erwärmt man in einem Gemisch von 10 ml Butanol und 10 ml Toluol, danach werden 0,5 ml konz. H_2SO_4 hinzugegeben und 4 Stdn. so erhitzt, daß das Reaktionswasser abdestillieren kann. Nach dem Neutralisieren mit $NaHCO_3$ wird die obere Schichte des Gemisches mit Äther extrahiert. Der Rückstand gibt bei der Destillation (Sdp._{0,4} 255°) ein farbloses Öl, n_D^{23} 1,5394, Ausb. 2,9 g = 64% d. Th.

$C_{27}H_{36}O_6$. Ber. C 71,03, H 7,94. Gef. C 71,65, H 7,87.

10. Dinatrium-[2,2',6,6'-tetra(hydroxymethyl)-4,4'-isopropyliden-diphenol]-at (10)

2,3 g Bisphenol A werden mit 0,4 g fein gepulvertem NaOH vermischt und unter Rühren 3,3 ml 35proz. CH_2O -Lösung zugefügt. Nach 6täg. Stehen bei Raumtemp. versetzt man die klare gelbe Lösung mit absol. Äthanol, wäscht den kristallinen Niederschlag mit absol. Äthanol und trocknet bei Zimmertemp. im Vak. Die Substanz ist instabil gegenüber Feuchtigkeit und höherer Temperatur (Zers. ab 70°).

$C_{19}H_{22}O_6Na_2 \cdot H_2O$. Ber. C 55,61, H 5,89. Gef. C 55,86, H 5,51.

NMR (in *DMSO*): CH_3 1,50 ppm, CH_2 4,45 ppm, OH 5,50 ppm, Aromat 6,75 ppm.

11. Angaben zur Dünnschichtchromatographie und Komplexbildung

Die Substanzen werden in alkohol. Lösung aufgetragen. Laufmittel Benzol—Eisessig (9 : 1) auf Kieselgel HF_{254} oder Kieselgel G.

	R_f -Werte	$FeCl_3$ -Reaktion
Bisphenol A	0,45	blaugrün
4 a	0,33	gelber Niederschlag
3 a	0,33	braun
4 b	0,65	gelber Niederschlag
3 b	0,55	braun
5	0,59	—
6	0,70	—
10	0,14	dunkelblau

Die $FeCl_3$ -Reaktion kann auch vorteilhaft direkt am Chromatogramm durch Besprühen durchgeführt werden.

Für die chromatographische Verfolgung der Formaldehyd-Umsetzungen wird als Laufmittel Benzol—Eisessig 6 : 4 verwendet.

12. Angaben zu den potentiometrischen Titrationen

Es sind jeweils $5 \cdot 10^{-4}$ Mol der zu bestimmenden Verbindungen eingewogen und in 20 ml 0,1*n*-NaOH gelöst worden. Für *A* (vgl. S. 1080) wurde mit 30 ml H₂O, für *B* mit 5 ml H₂O und 25 ml Äthanol verdünnt und mit 0,1*n*-HCl zurücktitriert. Für *C* wurde die Einwaage in 25 ml Äthanol gelöst, mit 25 ml H₂O verdünnt und die pH-Werte der Lösungen bestimmt, worauf 5 ml 0,1*n*-HCl zugefügt und mit 0,1*n*-NaOH titriert wurde.

13. Formaldehydbestimmungen

Die Formaldehydanlagerungsreaktionen sind jeweils mit 0,01 Mol der entsprechenden Verbindungen durchgeführt worden. Am Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung mit soviel *n*-HCl versetzt, daß sich die wäßr. Phase, die sich über dem ausgefallten Produkt abtrennt, durch Tropäolin 00 deutlich rot färbt. Diese Schicht wird abgetrennt, das erwähnte ausgeschiedene Produkt 3mal mit Wasser ausgeschüttelt, die gesamten wäßr. Lösungen mit Thymolphthalein versetzt und mit 0,1*n*-NaOH auf hellblau eingestellt. Danach fügt man 10 ml einer frisch hergestellten, gesätt. Na₂SO₃-Lösung, die mit Thymolphthalein auf die gleiche Farbe eingestellt wurde, hinzu. Durch freierwende NaOH färbt sich die Lösung dunkelblau, worauf nach 5 Min. mit *n*-HCl auf hellblau titriert wird. 1 ml *n*-HCl entspricht 30 mg Formaldehyd.

Literatur

- ¹ H. Hönel, *Fette und Seifen* **45**, 636, 682 (1938); **46**, 29 (1939).
- ² F. Hanus und H. Rauch-Puntigam, *Laackkunstharze*, in: *Chemische Technologie* (K. Winnacker und L. Küchler, Hrsg.), Bd. 5, S. 437. München: Hanser. 1972.
- ³ H. Hönel, *Österr. Pat.* 198 858 (1955).
- ⁴ Du Pont de Nemours und Co., U.S.P. 2 158 064 (1936); I. G. Farben-Industrie, D. R. P. 745 028 (1937).
- ⁵ J. Lichtenberger, J. Core und R. Geyer, *Bull. Soc. Chim. France* **1962**, 997.
- ⁶ R. Kuhn und A. Wassermann, *Helv. Chim. Acta* **11**, 48 (1928).
- ⁷ O. Behaghel, *J. prakt. Chem.* [2] **114**, 294 (1926).
- ⁸ H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, S. 661. Weinheim: Verlag Chemie. 1959.
- ⁹ S. Seto und H. Horiuchi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.* **56**, 354 (1953); *Chem. Abstr.* **48**, 10546 h (1954).
- ¹⁰ R. Anderson, A. H. Haines und B. P. Stark, *Angew. Makromolekul. Chem.* **26**, 171 (1972).