

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II

10. Alkylierung von Phenolen mit Olefinen*)

Von Dr. R. STROH, Dr. R. SEYDEL und Dr. W. HAHN

Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen

Mit Hilfe katalytischer Mengen Aluminium, das sich in Phenolen unter Phenolat-Bildung löst, gelingt es, Olefine in Phenole als Alkyl-Gruppen, bevorzugt in o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe, einzuführen. Damit ist eine neue präparative Methode zur Herstellung der sonst schwer zugänglichen o-alkyl-substituierten Phenole gegeben.

- I. Einleitung
- II. Äthylierung von Phenolen
- III. Propylierung von Phenolen
- IV. Alkylierungen mit Butylen und Isobutylen

- V. Alkylierungen mit höheren und cyclischen Olefinen
- VI. Eigenschaften o-alkylsubstituierter Phenole
- VII. Reaktionsmechanismus
- VIII. Zusammenfassung

I. Einleitung

Vor kurzem¹⁾ wurde eine neue präparative Methode zur Kernalkylierung aromatischer Amine beschrieben, die darin besteht, daß man Olefine in Gegenwart katalytischer Mengen Aluminium, das sich in aromatischen Aminen unter Amid-Bildung löst, bei erhöhter Temperatur auf aromatische Amine einwirken läßt. Dabei treten die Olefine als Alkyl-Gruppen vorwiegend in o-Stellung zur Amino-Gruppe in den Kern.

Wie dort bereits erwähnt wurde, läßt sich diese Arbeitsweise auf Phenole ausdehnen, wobei die sich aus Phenol und Aluminium bildenden Aluminium-phenolate als Katalysatoren wirken. Auch hier treten die Olefine bevorzugt in o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe als Alkyl-Reste in den Kern²⁾.

Das steigende technische Interesse an alkylierten Phenolen zur Herstellung von synthetischen Waschmitteln, Emulgatoren, Antioxydantien für Kautschuk, Mineralöle, Kunststoffe, Speisefette u. dgl. zeigt sich in einer wachsenden Zahl von Veröffentlichungen.

Die gebräuchlichen Methoden zur Herstellung von Alkylphenolen beruhen auf der Umsetzung von Alkoholen, Halogenalkylen und Olefinen mit Phenolen in Gegenwart von sauren Katalysatoren, und zwar sowohl von Protonensäuren, vor allem Schwefelsäure, als auch von Lewis-Säuren (AlCl_3 , BF_3) und Silicaten vom Montmorillonit-Typ (Bleicherden). Eine tabellarische Übersicht der älteren Literatur gibt C. Price³⁾.

Eine Zusammenfassung der neueren Literatur findet man in den jährlich erscheinenden Zusammenstellungen (*Annual Unit Processes Review*) der Zeitschrift „*Industrial and Engineering Chemistry*“⁴⁾.

Nach diesen bisher bekannten Methoden entstehen aus Phenol im allgemeinen p- bzw. o,p-substituierte Phenole. Ist die p-Stellung besetzt, so treten die Substituenten in die o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe des Phenols.

Der Eintritt von Cyclohexen in Phenol bei 350 °C ohne Katalysator führt nach S. Skraup⁵⁾, wenn auch mit sehr mäßigen Ausbeuten, zu o-Cyclohexylphenol und einem Dicyclohexylphenol, das allerdings nicht als o,o'-Dicyclohexylphenol identifiziert wurde. Nach einem Patent der Rheinischen Campherfabrik⁶⁾ erhält man beim Erhitzen von Propylen und m-Kresol in einem Druckgefäß ebenfalls ohne Katalysator bei 330–350 °C in 20–24 h neben unverändertem Ausgangsmaterial Thymol (3-Methyl-6-isopropylphenol). Ferner sei ein Patent der N. V. de Baatafsche Petroleum Mij. erwähnt⁷⁾, in dem die Umsetzung von Phenolen mit Olefinen der Kohlenstoffzahl 7–22 ohne Katalysator beansprucht wird. Die Konstitution der entstehenden Alkylphenole wird nicht angegeben.

Es war daher überraschend, daß Aluminiumphenolat sich als hervorragender Katalysator für die Kernalkylierung von Phenolen mit Olefinen erwies^{8a)}. Während die Reaktionsfreudigkeit der Olefine bei der Alkylierung von aromatischen Aminen vom Äthylen in Richtung Propylen-Butylen abnimmt, gilt für die Alkylierung der Phenole die umgekehrte Reihenfolge. Besonders glatt reagiert Isobutylen mit Phenolen. Auch ist der Reaktionsverlauf der Phenolalkylierung mit höheren Olefinen einheitlicher.

II. Äthylierung von Phenolen

Das für die Alkylierung als Katalysator verwendete Aluminiumphenolat braucht nicht isoliert zu werden. Es wird im Hochdruckautoklaven vor dem Aufdrücken des Äthylens aus Aluminium und überschüssigem Phenol hergestellt. Es werden 1 bis 2% Aluminium, bezogen auf das Gewicht des Phenols, in Form von Pulver, Spänen oder Gieß verwendet, die beim Erhitzen auf 120–140 °C unter H_2 -Entwicklung und Bildung von Aluminiumphenolat in Lösung gehen. Bei den Phenol-Abkömmlingen, z. B. den Kresolen, beginnt die Reaktion erst bei 150–180 °C. Um das Aluminium stets glatt zu lösen, kann man es durch geringen Quecksilber(II)-chlorid-Zusatz „aktivieren“.

⁵⁾ S. Skraup, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1073 [1927].

⁶⁾ DRP. 489364 [1927] Friedl. Fortsch. Teerfarb. Fabrikat. 16, 2870 [1931], Erf. S. Skraup.

⁷⁾ E. P. 746407, 1954 (Holl. Prior. 29. 1. 1953).

^{8a)} s. auch die inzwischen erschienene Arbeit in J. org. Chemistry 22, 642 [1957].

*) 9. Mitteilung dieser Reihe: K. Heyns u. H. Paulsen, diese Ztschr. 69, 600 [1957].

¹⁾ Diese Ztschr. 69, 124 [1957].

²⁾ DBP. 944014, Priorität v. 25. 2. 1954 Farbenfabriken Bayer; Erf. R. Stroh u. R. Seydel.

³⁾ C. Price, Org. Reactions 3, 58 [1949]; John Wiley & Sons, New York.

⁴⁾ Zuletzt Ind. Engng. Chem. 48, 1551 [1956].

Äthylierung des Phenols:

In einem mit Rührer ausgerüsteten eisernen Hochdruckautoklaven von ca. 700 cm³ Inhalt werden 300 g reines Phenol mit einem Wassergehalt unter 0,1% zusammen mit 3 g Aluminiumgrieß eingefüllt und nach Verdrängen der Luft mit einem inerten Gas oder Äthylen ca. 1 h auf 150 °C erhitzt. Der aus der Phenolat-Bildung entstandene Wasserstoff kann im Autoklaven verbleiben oder abgelassen werden. Jetzt wird auf 320–340 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird Äthylen bis zu 200 atm. aufgepreßt. Unter Druckabnahme setzt die Äthylen-Aufnahme ein. Das Äthylen wird von Zeit zu Zeit nachgepreßt, bis nach etwa 6 h 170 g Äthylen aufgenommen sind, was rund 2 Mol Äthylen pro 1 Mol Phenol entspricht. Nach dem Abkühlen des Autoklaveneinhaltes auf Zimmertemperatur wird der Restdruck abgelassen. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird das im Reaktionsprodukt gelöste Aluminiumphenolat zersetzt. Aus der abgeschiedenen Ölschicht wird die noch vorhandene Säure durch Waschen mit Wasser entfernt und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation bei 50 Torr rektifiziert. Die Siedekurve zeigt vier ausgeprägte Stufen:

1. Stufe: Kp₅₀ 102 °C Phenol 25 %
2. Stufe: Kp₅₀ 119 °C Phenol + 1 Äthylen 20 %
3. Stufe: Kp₅₀ 135 °C Phenol + 2 Äthylen 30 %
4. Stufe: Kp₅₀ 155 °C Phenol + 3 Äthylen 15 %

41,3 g = 10 % des Rohproduktes bilden niedrigpolymeres Äthylen, Zwischenläufe, Rückstand und Destillationsverlust.

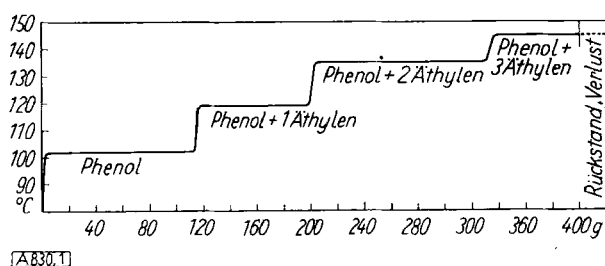


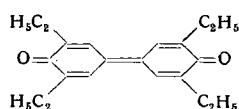
Bild 1
Rektifikation der Äthylphenole bei 50 Torr

Die 1. Fraktion besteht aus unverändertem Phenol, das nach der angegebenen Arbeitsweise stets beobachtet wird.

Die 2. Fraktion ist o-Äthylphenol. Durch Oxydationsschmelze nach C. Graebe⁸⁾ erhält man Salicylsäure. Das Phenylurethan schmilzt – wie von W. Steinkopf⁹⁾ angegeben – bei 141 °C.

Die 3. Fraktion besteht aus einem bei Raumtemperatur kristallinen Produkt (85%), das noch ein flüssiges Nebenprodukt (15%) enthält.

Das erstere erwies sich als identisch mit 2,6-Diäthylphenol, das von K. v. Auwers und G. Wittig¹⁰⁾ beschrieben wurde. Es liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig oder mit Kalium-eisen(III)-cyanid das gut kristallisierte 3,3',5,5'-Tetraäthyl-diphenochinon.



Solche Diphenochinone entstehen nur aus 2,6-disubstituierten Phenolen. Das Phenylurethan und das Infrarotspektrum des durch Äthylierung von Phenol hergestellten 2,6-Diäthylphenols waren identisch mit den Daten des durch Verkochen des diazotierten 2,6-Diäthylanilins erhaltenen Phenols¹¹⁾.

Die Elementaranalyse des flüssigen Anteils (15%) der Fraktion 3 (Kp₅₀ 135 °C) ergab ebenfalls auf ein Diäthylphenol stimmende Werte. Das Produkt war aber nicht identisch mit den aus der Literatur bekannten 2,4-, 2,5- und 3,5-Diäthylphenolen. Die Verbindung nimmt 2 Atome Brom auf. Es kann also nur eine o- oder p-Stellung besetzt sein. Das Infrarotspektrum zeigt eine deutliche „ortho-Spitze“, so daß eine p-Substitution unwahrscheinlich ist. Es mußte also eine Weiteräthylierung der Äthyl-Gruppe zu einer Butyl-Gruppe eingetreten sein. Das bekannte p-sek.-Butylphenol schmilzt bei 61–62 °C, während das o-sek.-Butylphenol nach R. R. Read und Mitarb.¹²⁾ die gleichen Eigenschaften besitzt wie das in Frage stehende Produkt.

Eine weitere Bestätigung brachte die Identität der Verbindung mit dem durch Butylierung von Phenol (s. unten) erhaltenen o-sek.-Butylphenol. Auch die Verkochung der Diazonium-Verbindung von o-sek.-Butylanilin ergab das gleiche Phenol.

Bei der Äthylierung von o-Toluidin^{12a)} wurde beobachtet, daß sowohl 2-Äthyl-6-n-propylanilin wie 2-Methyl-6-sek.-butylanilin entstehen, was sich nur durch eine weitere Anlagerung von Äthylen an die Seitenkette erklären läßt. Analog bildet sich o-sek.-Butylphenol durch Anlagerung von Äthylen an das o-Äthylphenol, wenn auch in untergeordnetem Maße.

Die 4. Fraktion vom Kp₅₀ 155 °C entspricht nach der Analyse einem Triäthylphenol. Da es 1 Mol Brom aufnimmt und kuppelt, kann ein symmetrisches Triäthylphenol nicht vorliegen. Daß es sich um ein 2-Äthyl-6-sek.-butylphenol handelt, wurde folgendermaßen bewiesen:

Das Phenylurethan des vorliegenden Phenols ist identisch mit dem aus diazotiertem und verkochtem 2-Äthyl-6-sek.-butylanilin erhaltenen Phenol (Fp 131–132 °C). Weiterhin ist das „Triäthylphenol“ identisch mit dem Butylierungsprodukt von o-Äthylphenol (s. Tab. 3) und mit dem Äthylierungsprodukt von o-sek.-Butylphenol (s. Tab. 1).

Ausgangsphenol	Alkylierungsprodukt	Kp °C (Torr)	Fp °C	Phenylurethan Fp °C	Diphenochinon Fp °C
Phenol	2-Äthylphenol	119 (50)	unter –18	141	—
Phenol	2,6-Diäthylphenol	135 (50)	38–39	164	143
Phenol	2-sek.-Butylphenol	135 (50)	12	86	—
Phenol	2-Äthyl-6-sek.-butylphenol	155 (50)	—	132	137
o-Kresol	2-Methyl-6-äthylphenol	124 (50)	—	147	163
o-Kresol	2-Methyl-6-sek.-butylphenol	144 (50)	—	111	133
m-Kresol	3-Methyl-6-äthylphenol	136 (50)	—	154	—
m-Kresol	3-Methyl-2,6-diäthylphenol	150 (50)	31,5	164	—
p-Kresol	4-Methyl-2-äthylphenol	134 (50)	—	101	—
p-Kresol	4-Methyl-2,6-diäthylphenol	150 (50)	48	133	—
p-Kresol	4-Methyl-2-sek.-butylphenol	151 (50)	44	97–98	—
p-Kresol	4-Methyl-2-äthyl-6-sek.-butylphenol	173 (50)	—	140	—
sym. m-Xylenol	3,5-Dimethyl-2-äthylphenol	146 (50)	78–79	144	—
sym. m-Xylenol	3,5-Dimethyl-2,6-diäthylphenol	163 (50)	86–87	210–211	—
sym. m-Xylenol	3,5-Dimethyl-2-äthyl-6-sek.-butylphenol	156 (10)	—	140	—
o-Isopropylphenol	2-Äthyl-6-isopropylphenol	141 (50)	—	163	147
o-sek.-Butylphenol	2-Äthyl-6-sek.-butylphenol	155 (50)	—	132	137
2-Cyclohexylphenol	2-Äthyl-6-cyclohexylphenol	199 (50)	35–36	149	173
2-Naphthol	1-Äthyl-2-naphthol	150 (2)	104	148,5	—
Hydrochinon	2,3,5-Triäthyl-hydrochinon	—	127	—	—

Tabelle 1. Kernäthylierte Phenole

⁸⁾ C. Graebe u. H. Kraft, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 794 [1906].

⁹⁾ W. Steinkopf u. Th. Höfner, J. prakt. Chem. 113, 141 [1926].

¹⁰⁾ K. v. Auwers u. G. Wittig, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1275 [1924].

¹¹⁾ Diese Ztschr. 69, 125 [1957].

¹²⁾ R. R. Read, C. A. Hewitt u. N. R. Pike, J. Amer. chem. Soc. 54, 1194 [1932]. F. Hawthorne u. D. J. Cram, ebenda 74, 585 [1952].

^{12a)} Diese Ztschr. 69, 126 [1957].

Unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Phenols betragen die Ausbeuten 32,1% o-Äthyl-phenol, 39,4% 2,6-Diäthyl-phenol und 16,6% 2-Äthyl-6-sek.-butylphenol, insgesamt an äthylierten Phenolen 88,1% d. Th. (s. Tab. 1).

Bei der für die Äthylierung von Phenol erforderlichen hohen Temperatur tritt bereits ohne Katalysator eine Aktivierung des Äthylens ein, auf Grund deren, wenn auch weniger einheitlich, die gleichen Kernalkylphenole entstehen.

Die Äthylierung der Kresole und Xylenole verläuft völlig analog zu den methylsubstituierten Anilinen. So entsteht bei der Äthylierung des o-Kresols das 2-Methyl-6-äthylphenol neben 2-Methyl-6-sek.-butylphenol, ohne daß die freie p-Stellung besetzt wird (s. Tab. 1). Das m-Kresol ergibt neben 3-Methyl-6-äthyl-phenol das 3-Methyl-2,6-diäthylphenol (s. Tab. 1).

Bei der Äthylierung des p-Kresols entstehen vier Produkte: 4-Methyl-2-äthylphenol, 4-Methyl-2,6-diäthylphenol, ferner zwei sek.-Butyl-Derivate, und zwar 4-Methyl-2-sek.-butylphenol und 4-Methyl-2-äthyl-6-sek.-butylphenol (s. Tab. 1).

Sehr glatt verläuft die Äthylierung des symmetr. m-Xylenols (3,5-Dimethyl-phenol). Sie führt zum 3,5-Dimethyl-2-äthylphenol und 3,5-Dimethyl-2,6-diäthylphenol. Das letztere fällt in kristalliner Form als Hauptprodukt vom Fp 86–87 °C an. Als Nebenprodukt entsteht ein triäthyliertes m-Xylenol, das aber noch 1 Mol Brom aufnimmt, so daß auch hier die Bildung einer sek.-Butyl-Gruppe angenommen werden muß.

Bei der Äthylierung von o-Cyclohexyl-phenol wird der Cyclohexyl-Rest teilweise abgespalten und durch eine Äthyl-Gruppe unter Bildung von 2,6-Diäthyl-phenol ersetzt. Es entsteht jedoch daneben 2-Äthyl-6-cyclohexyl-phenol. Der Eintritt der Äthyl-Gruppe in die zweite o-Stellung ergibt sich aus der leichten Bildung des entsprechenden Diphenochinons (Fp 173 °) bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig.

Die beiden Naphthole lassen sich mit Hilfe von Aluminium ebenfalls äthylisieren. Aus β -Naphthol entsteht von den sieben möglichen Isomeren das nicht mehr kuppelnde 1-Äthyl-naphthol-(2), das von K. Fries und H. Engel¹³⁾ durch Reduktion von 1-Acetyl-naphthol-(2) hergestellt wurde.

α -Naphthol nimmt unter den gleichen Bedingungen pro Mol Naphthol 2 Mole Äthylen auf. Die Stellung der Äthyl-Gruppen konnte noch nicht eindeutig festgelegt werden.

Bei der Äthylierung von Hydrochinon wird ein Triäthyl-hydrochinon erhalten, das als 2,3,5-Triäthyl-hydrochinon identifiziert wurde. Seine Eigenschaften sind denen des in der Literatur beschriebenen 2,3,5-Trimethyl-hydrochinons¹⁴⁾ ähnlich.

III. Propylierung von Phenolen

Bei der Propylierung von Phenolen ist der katalytische Einfluß von Aluminium bzw. Aluminiumphenolat sehr viel stärker ausgeprägt als bei der Äthylierung. Dies zeigt sich in einer wesentlichen Senkung der Reaktionstemperatur (um 100–150 °C), in der Verkürzung der Reaktionszeit und in dem einheitlicheren Reaktionsverlauf. Das Propylen tritt stets als Isopropyl-Gruppe in den Kern.

Herstellung von 2,6-Diisopropyl-phenol

Wie bei der Äthylierung des Phenols wird das Aluminiumphenolat nicht als solches zugegeben, sondern im Autoklaven vor dem Einpumpen des Propylens aus Aluminium

und überschüssigem Phenol hergestellt. Je nach der angewandten Menge Propylen und der Reaktionstemperatur kann man die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte variieren. Soll in der Hauptsache ein dipropyliertes Phenol gewonnen werden, so ergibt sich folgende Arbeitsweise:

200 g (= 2,12 Mol) reines Phenol und 2 g Aluminiumgrieß werden in einem 700 cm³-Hochdruckautoklaven nach Verdrängen der Luft 1 h auf 150 °C erhitzt. Der aus der Phenolat-Bildung entstandene Wasserstoff (ca. 10 at) kann im Autoklaven verbleiben. Jetzt wird die Mischung auf 220 °C geheizt und in etwa 45 min aus einer Vorratsdruckflasche mit einer Hochdruckpumpe 187 g (= 4,45 Mol) Propylen flüssig zugepumpt (2,1 Mol Propylen pro 1 Mol Phenol). Nach 2- bis 3-stündigem Rühren bei 220 °C ist der Anfangsdruck von ca. 65–70 at auf 10 at gefallen und die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung geschieht wie bei der Phenol-äthylierung.

Die Siedekurve des Reaktionsproduktes (s. Bild 2) zeigt zwei ausgeprägte Stufen:

1. Stufe: Kp₅₀ 126 °C Phenol + 1 Propylen 10%
2. Stufe: Kp₅₀ 144 °C Phenol + 2 Propylen 76,7%

50 g = 13,3% des Einsatzes bestehen aus Vor- und Nachläufen, Rückstand und Destillationsverlust.

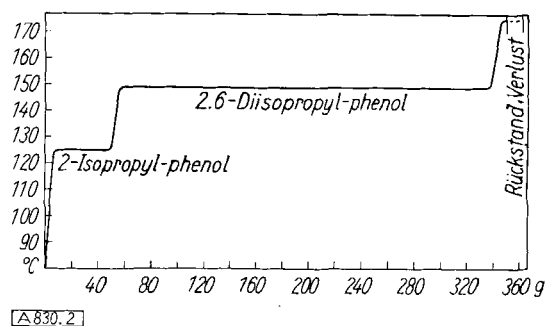


Bild 2
Rektifikation der Isopropyl-phenole (50 Torr)

Der Verlauf der Destillationskurve des Reaktionsproduktes läßt erkennen, daß die Propylierung vollständiger verläuft als die Äthylierung, da praktisch alles Phenol umgesetzt ist. Neben einer kleinen Menge Monoisopropyl-phenol ist in der Hauptsache ein Diisopropyl-phenol entstanden. Das Monoisopropyl-phenol ist das in der Literatur beschriebene o-Oxycumol¹⁵⁾. Es erwies sich als identisch mit dem aus diazotiertem o-Isopropyl-anilin gewonnenen Isopropyl-phenol. Das Diisopropyl-phenol¹⁶⁾ (Ep + 18 °C) gibt bei der Oxydation ein vorzüglich kristallisierendes Diphenochinon vom Fp 199 °C, womit auch in diesem Fall die Besetzung beider o-Stellungen zur Hydroxyl-Gruppe gesichert ist.

Auf Phenol berechnet, betrugen die Ausbeuten 12,5% der Theorie an 2-Isopropyl-phenol und 73% an 2,6-Diisopropyl-phenol, insgesamt an propylierten Phenolen 85% der Theorie. Verwendet man weniger Propylen, so läßt sich die Ausbeute an o-Isopropyl-phenol auf über 50% steigern.

Bei größeren Ansätzen kann aus den Nachläufen ein Triisopropyl-phenol isoliert werden, das mit dem in der Literatur beschriebenen 2,4,6-Triisopropyl-phenol¹⁷⁾ identisch ist. Es entsteht durch Einwirkung von Isopropanol oder Propylen auf Phenol mit sauren Katalysatoren. Hier tritt ausnahmsweise, nachdem die beiden o-Stellungen besetzt sind, p-Substitution ein.

Die Einwirkung von Propylen auf Kresole in Gegenwart von Aluminium führt ebenfalls zu der erwarteten

¹⁵⁾ M. Fileti, Gazz. chim. ital. 16, 114 [1886].

¹⁶⁾ S. DBP. 944014 (einger. 25. 2. 1954) Farbenfabr. Bayer; Erf. R. Stroh u. R. Seydel. A. J. Kolka, J. P. Napolitano u. G. G. Ecke, J. org. Chemistry 21, 712 [1956].

¹⁷⁾ F. J. Sowa, H. D. Hinton u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 55, 3402 [1933].

¹³⁾ K. Fries u. H. Engel, Liebigs Ann. Chem. 439, 243 [1924].

¹⁴⁾ S. Goldschmidt u. L. Strohmenger, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2465 [1922].

Besetzung der freien o-Stellungen. So entsteht aus Propylen und o-Kresol (200–220 °C) in guter Ausbeute das bereits bekannte 2-Methyl-6-isopropyl-phenol¹⁶⁾.

Herstellung von Thymol

Die Anlagerung von Propylen an m-Kresol führt in der Hauptsache zum Thymol (3-Methyl-6-isopropyl-phenol), das auf diesem Wege bequem zugänglich ist. Nach einem Patent der Rhein. Campherfabrik⁶⁾ entsteht es bei höherer Temperatur auch ohne Katalysator in mäßiger Ausbeute.

Im 700 cm³-Hochdruckautoklaven werden 250 g (2,3 Mol) trockenes m-Kresol zusammen mit 3 g Aluminiumgriß nach Verdrängen der Luft erhitzt. Bei ca. 180 °C setzt die Aluminiumkresolat-Bildung ein (etwa 30 °C höher als die Aluminiumphenolat-Bildung). Sie ist nach 1 h beendet. Man steigert die Temperatur auf 200 °C und preßt 97 g Propylen (auf 1 Mol Kresol 1 Mol Propylen) auf. Nach 3-stündigem Rühren bei 200 °C bis 220 °C ist der Anfangsdruck von 80 at auf 12 at gefallen und die Reaktion beendet. Aufgearbeitet wird durch Waschen und Rektifikation wie bei der Phenol-äthylierung angegeben. Die Hauptfraktion (206 g = 63 % des Destillationsgutes) vom Kp₅₀ 142 bis 143 °C besteht im wesentlichen aus Thymol vom Fp 51 °C. Aus dem Vorlauf können 52 g (= 16 %) nicht umgesetztes m-Kresol abgetrennt werden. Aus dem höher siedenden Anteil erhält man 46 g (= 14 %) eines dipropylierten m-Kresols vom Kp₅₀ 161 °C, das als 3-Methyl-2,6-diisopropyl-phenol aufzufassen ist. Unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen m-Kresols beträgt die Ausbeute an Thymol 75 % d.Th.

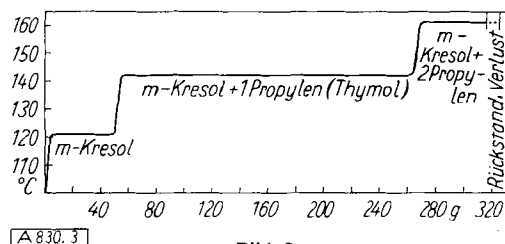


Bild 3
Rektifikation des propylierten m-Kresols (50 Torr)

Bei der Herstellung des Thymols in größerem Maßstab wurde aus den Mutterlaugen des Thymols in kleiner Menge eine isomere Monoisopropyl-Verbindung des m-Kresols

Ausgangsphenol	Alkylierungsprodukt	Kp °C (Torr)	Fp °C	Phenylurethan Fp °C	Diphenochinon Fp °C
Phenol	2-Isopropylphenol	126 (50)	8	107	—
Phenol	2,6-Diisopropylphenol	149 (50)	18	151	199
Phenol	2,4,6-Triisopropylphenol	175 (50)	—	—	—
o-Kresol	2-Methyl-6-isopropylphenol	135 (50)	—	156,5	—
m-Kresol	3-Methyl-6-isopropylphenol (Thymol)	143 (50)	51,5	107	—
m-Kresol	3-Methyl-2-isopropylphenol	143 (50)	—	120	—
m-Kresol	3-Methyl-2,6-diisopropylphenol	161 (50)	—	157	—
p-Kresol	4-Methyl-2-isopropylphenol	140 (50)	33,5	97–98	—
p-Kresol	4-Methyl-2,6-diisopropylphenol	160 (50)	—	167	—
sym. m-Xylenol ..	3,5-Dimethyl-2-isopropylphenol	127 (10)	—	143	—
sym. m-Xylenol ..	3,5-Dimethyl-2,6-diisopropylphenol	135 (10)	93–94	202	—
2-Äthylphenol	2-Äthyl-6-isopropylphenol	141 (50)	—	163	147
p-Isopentylphenol	2-Isopropyl-4-isopentylphenol	176 (50)	—	123	—
p-Isopentylphenol	2,6-Diisopropyl-4-isopentylphenol	184 (50)	34–35	132	—
2-Cyclohexylphenol	2-Isopropyl-6-cyclohexylphenol	161 (10)	—	139	204
2-Chlorphenol	2-Isopropyl-6-chlorphenol	126 (50)	—	—	—
3-Chlorphenol	2-Isopropyl-3-chlorphenol	105 (10)	—	117–118	—
3-Chlorphenol	6-Isopropyl-3-chlorphenol	115 (10)	—	100–101	—
3-Chlorphenol	2,6-Diisopropyl-3-chlorphenol	167 (50)	36–37	157	—
3-Chlorphenol	2,4,6-Triisopropyl-3-chlorphenol	186 (50)	—	178	—
4-Chlorphenol	Isopropyl-4-chlorphenyläther	94 (10)	—	—	—
4-Chlorphenol	2-Isopropyl-4-chlorphenol	157 (50)	46	95	—
4-Chlorphenol	2,6-Diisopropyl-4-chlorphenol	175 (50)	—	152	—
Hydrochinon	2,5-Diisopropyl-hydrochinon	—	143	—	—

Tabelle 2. Kernpropylierte Phenole

isoliert. Sie ist nicht identisch mit den bekannten 4- und 5-Isopropyl-3-kresolen. Wahrscheinlich liegt also 3-Methyl-2-isopropyl-phenol vor (s. Tab. 2).

p-Kresol lagert 1 und 2 Mole Propylen in o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe an. Dabei entstehen die bekannten Verbindungen 4-Methyl-2-isopropyl-phenol (Oxy-m-cymol)¹⁸⁾ und das 4-Methyl-2,6-diisopropyl-phenol¹⁷⁾ (s. Tab. 2).

Von den Xylenolen wurde das symm. m-Xylenol (3,5-Dimethyl-phenol) bei 220 °C propyliert. Es wurden wie erwartet das 3,5-Dimethyl-2-isopropyl- und das 3,5-Dimethyl-2,6-diisopropyl-phenol erhalten.

Die Propylierung des o-Äthylphenols führt zu dem gleichen Produkt wie die Äthylierung des o-Isopropylphenols. Es entsteht das 2-Äthyl-6-isopropyl-phenol (Diphenochinon Fp 147 °C).

Auch Phenole mit höheren Alkyl-Resten sind der neuen Reaktion zugänglich. Die gut verlaufende Propylierung des 3-(p-Oxyphenyl)-pentans ergab eine Mono- und Diisopropyl-Verbindung. Die letztere nimmt kein Brom auf und kuppelt nicht mehr, so daß ein 3-(3,5-Diisopropyl-4-oxyphenyl)-pentan vorliegen dürfte.

Ebenso glatt verläuft die Propylierung des 2-Cyclohexylphenols, bei dem wiederum die zweite o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe besetzt wird. Das dabei entstehende 2-Isopropyl-6-cyclohexylphenol liefert ein bei 204 °C schmelzendes, gut kristallisiertes Diphenochinon.

Propylierte Chlorphenole

Die Propylierung von Chlorphenolen verläuft leichter in Gegenwart von Phenol. Dadurch kann die Reaktionstemperatur so weit gesenkt werden, daß eine thermische Zersetzung der Chlorphenole vermieden wird.

Es ist darauf zu achten, daß der Wassergehalt der Chlorphenole unter 0,1 % beträgt; bei höherem Wassergehalt ist die Phenolat-Bildung gehemmt. Es werden im 700 cm³-Hochdruckautoklaven 300 g (2,34 Mol) eines Chlorphenols zusammen mit 3 g Aluminiumgriß und 6 g Phenol etwa 1 h auf 200 °C erhitzt, wobei das Aluminium unter Bildung von Aluminiumphenolat und Aluminiumchlorphenolat in Lösung geht. Der Wasserstoff-Druck von 13 at wird abgelassen und Propylen aufgepreßt, und zwar ca. 100 g zur Monoisopropylierung und ca. 200 g zur Diisopropylierung. Der Anfangsdruck von ca. 55 at

beginnt bei 165 °C schnell abzufallen. Nach 2-stündigem Erhitzen bis auf 200 °C beträgt der Enddruck nur noch 2 at und die Reaktion ist beendet. Die Reaktionsprodukte werden durch Waschen und Rektifikation aufgearbeitet wie bei der Phenoläthylierung beschrieben.

So erhält man aus o-Chlorphenol das 2-Isopropyl-6-chlorphenol (s. Tab. 2). Aus m-Chlorphenol entstehen nach dieser Vorschrift je nach der angewandten Menge Propylen ein Mono-, Di- oder Triisopropyl-Produkt, und zwar durch Anlagerung von 1 Mol Propylen 3-Chlor-6-isopropylphenol, von 2 Mol Propylen 3-Chlor-2,6-diisopropyl-phenol und

¹⁶⁾ C. Guillaumin, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 335 [1910].

¹⁸⁾ K. Fries u. P. Moskopp, Liebigs Ann. Chem. 372, 229 [1910].

von 3 Mol Propylen 3-Chlor-2.4.6-triisopropyl-phenol (s. Tab. 2). Auch die Propylierung des p-Chlorphenols wurde nach der oben gegebenen Vorschrift ausgeführt. Während bei den bisher beschriebenen Äthylierungen und Propylierungen meist keine oder nur geringfügige Bildung von Alkyl-phenyläthern beobachtet wird, konnte bei der Propylierung des p-Chlorphenols aus dem Vorlauf neben Ausgangsmaterial derp-Chlorphenyl-isopropyläther²⁰⁾ in ca. 12proz. Ausbeute isoliert werden. In der Hauptsache tritt aber auch hier wieder die Isopropyl-Gruppe in den Kern in o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe. Es entstehen 4-Chlor-2-isopropylphenol²¹⁾ und 4-Chlor-2.6-diisopropylphenol. Beide Produkte sind identisch mit den durch Chlorierung von o-Isopropylphenol und 2.6-Diisopropylphenol gewonnenen Substanzen.

Die Propylierung von Hydrochinon (Reaktionstemperatur ca. 200 °C) führt zum 2.5-Diisopropylhydrochinon.

IV. Alkylierungen mit Butylen und Isobutylen

Verwendet man als Alkylierungsmittel statt Propylen Butylen (Gemisch aus 42% n-Buten-1, 36% trans-Buten und 21% cis-Buten-2), so bewirkt der Zusatz von Aluminium bzw. Aluminiumphenolat ebenfalls eine bevorzugte Besetzung der o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe, und zwar mit einer oder zwei sekundären Butyl-Gruppen. Wie bei der Propylierung des Phenols beginnt die Anlagerung des Butylens schon bei 190–200 °C (ohne Katalysator erst bei 340 °C). Je nach der zugepumpten Menge an Butylen entsteht entweder o-sek.-Butylphenol oder 2.6-Di-sek.-butylphenol als Hauptprodukt.

Butylierung von Phenol

Aus 300 g Phenol und 3 g Aluminiumgrieß wird zuerst bei 150 °C in 1 h der in dem überschüssigen Phenol gelöste Aluminiumphenolat-Kontakt hergestellt. Nach dem weiteren Anheizen auf 190–200 °C werden mit einer Hochdruckpumpe 350 g flüssiges Butylen in $\frac{3}{4}$ h zugepumpt. Der Innendruck, der anfangs ca. 45 atü beträgt, fällt in ca. 6 h auf 5 at; damit ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung geschieht auf die gleiche Weise wie bei der Phenoläthylierung. Die Siedekurve des Reaktionsproduktes zeigt wie bei der Phenolpropylierung zwei ausgeprägte Stufen:

1. Stufe: 2-sek.-Butylphenol K_{p10} 103 °C 7%
2. Stufe: 2.6-Di-sek.-butylphenol K_{p10} 133 °C 73%

Pumpt man auf 1 Mol Ausgangs-Phenol nur 0,9 Mol Butylen unter den obengenannten Bedingungen zu, so erhält man neben 35% der Theorie an wiedergewonnenem Phenol 41% der Theorie an o-sek.-Butylphenol.

²⁰⁾ F. Bradfield u. B. Jones, J. chem. Soc. [London] 1928, 1012.
²¹⁾ Dow Chem. Co. A. P. 2623907 v. 27. 8. 1949; Erf. C. L. Moyle.

Das o-sek.-Butylphenol¹²⁾ ist identisch mit dem bei der Äthylierung von Phenol entstandenen Nebenprodukt vom K_{p50} 150 °C.

Das 2.6-Di-sek.-butylphenol ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden (K_{p10} 133 °C).

Ausgangsphenol	Alkylierungsprodukt	K_p °C (Torr)	Fp °C	Phenylurethan Fp °C	Diphenochinon Fp °C
Phenol	2-sek.-Butylphenol	135 (50)	12	86	—
Phenol	2.6-Di-sek.-butylphenol	169 (50)	—	127	201,5
o-Kresol	2-Methyl-6-sek.-butylphenol	144 (50)	—	111	133
m-Kresol	3-Methyl-6-sek.-butylphenol	154 (50)	—	106,5	—
m-Kresol	3-Methyl-2.6-di-sek.-butylphenol	176,5 (50)	—	112	—
p-Kresol	4-Methyl-2-sek.-butylphenol	151 (50)	44	97–98	—
p-Kresol	4-Methyl-2.6-di-sek.-butylphenol	177 (50)	—	107	—
2-Cyclohexylphenol	2-sek.-Butyl-6-cyclohexylphenol	171 (10)	—	133	212

Tabelle 3. Phenole mit sek.-Butylgruppe

Es bildet leicht ein Diphenochinon vom Fp 201,5 °C. Das bekannte 2.4-Di-sek.-butylphenol besitzt andere Konstanten²²⁾. Die sek.-Butylierung der Kresole und des Cyclohexylphenols verläuft wie erwartet und führt zu den in der Tabelle 3 aufgeführten Produkten, die größtenteils bisher nicht beschrieben sind.

Herstellung von 2.6-Di-tert.-butylphenol, 2-tert.-Butylphenol und 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol

Besonders interessant ist die Einwirkung von Isobutylen auf Phenole. Mit sauren Katalysatoren erhält man

Ausgangsphenol	Alkylierungsprodukt	K_p °C (Torr)	Fp °C	Phenylurethan Fp °C	Diphenochinon Fp °C
Phenol	tert.-Butyl-phenyläther	70 (10)	—	—	—
Phenol	2-tert.-Butylphenol	136–137 (50)	—	136	—
Phenol	4-tert.-Butylphenol	149 (50)	99	147	—
Phenol	2.4-Di-tert.-butylphenol	169 (50)	57	143	—
Phenol	2.6-Di-tert.-butylphenol	161 (50)	39	210	239
Phenol	2.4.6-Tri-tert.-butylphenol	138 (10)	131	178	—
o-Kresol	2-Methyl-6-tert.-butylphenol	141 (50)	—	184	200–201
m-Kresol	3-Methyl-6-tert.-butylphenol	144 (50)	23	132–133	—
m-Kresol	3-Methyl-2.6-di-tert.-butylphenol	145 (10)	64	172	—
p-Kresol	4-Methyl-2-tert.-butylphenol	147,5 (50)	54,5–55	154	—
p-Kresol	4-Methyl-2.6-di-tert.-butylphenol	170 (50)	70	151	—
2-Cyclohexylphenol	2-tert.-Butyl-6-cyclohexylphenol	170 (10)	—	192	233
2-Chlorphenol	2-tert.-Butyl-6-chlorphenol	133 (50)	—	145	—
Hydrochinon	2-tert.-Butylhydrochinon	—	129	—	—
Hydrochinon	2.5-Di-tert.-butylhydrochinon	—	212	—	—
Hydrochinon	2.6-Di-tert.-butylhydrochinon	—	102	—	—

Tabelle 4. Phenole mit tert.-Butyl-Gruppe

leicht das p-tert.-Butylphenol²³⁾; man kann jedoch die Isobutylierung weiter zum 2.4-tert.-Butyl- und 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol führen²⁴⁾.

Die Herstellung von o-tert.-Butylphenol (21%) neben der p-Verbindung (70%) und 6% Di-tert.-Verbindung ist in einem Patent der Shell Development Co. beschrieben²⁵⁾.

Die Kernalkylierung von Phenol mit Isobutylen in Gegenwart von Aluminiumphenolat beginnt bereits bei 80 °C bis 100 °C, also wesentlich niedriger als die Propylierung und sek.-Butylierung. Neben kleinen Mengen o-tert.-Butyl-

²²⁾ C. A. 1951, 4661c.

²³⁾ H. Meyer u. K. Bernhauer, Mh. Chem. 53/54, 733 [1929].

²⁴⁾ R. Wegler, Chem. Ber. 82, 327 [1949]; G. H. Stillson u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 67, 305 [1945].

²⁵⁾ A. P. 2051473 [1933], Erf. T. Evans u. K. R. Edlund, Shell Development Co.

phenol erhält man in guter Ausbeute das 2.6-Di-tert.-butylphenol. Es wurde erstmalig durch tert.-Butylierung von 4-Bromphenol und reduktive Entfernung des Broms hergestellt²⁶⁾.

Das 2.6-Di-tert.-butylphenol liefert bei der Oxydation ein gut kristallisierendes Diphenochinon (s. Tab. 4, S. 703).

Zur Herstellung von 2.6-Di-tert.-butylphenol, 2-tert.-Butylphenol bzw. 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol stellt man den Alkylierungskatalysator auf die gleiche Weise her wie bei der Äthylierung oder Propylierung des Phenols. Es werden im Hochdruckautoklaven 200 g Phenol zusammen mit 2 g Aluminiumgrieß 1 h bei 150 °C verrührt. Nach vollständiger Auflösung des Aluminiums wird der Autoklaveninhalt bis auf 80 °C herabgekühlt. Mit einer Flüssigkeitspumpe wird jetzt in ca. 1 h die berechnete Menge Isobutylene (2 Mol Olefin auf 1 Mol Phenol) = 240 g bei abgeschalteter Heizung zugepumpt. Durch die Reaktionswärme steigt die Innentemperatur schnell auf 90 °C. Nachdem alles Isobutylene zugepumpt ist, wird zur Vervollständigung der Reaktion bei 90–100 °C noch ca. 2 h nachgerührt, wobei der Innendruck von maximal 18 at auf ca. 7–8 at abfällt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes gelingt wie bei der Phenol-Propylierung. Um leicht mögliche Umlagerungen bei der anschließenden Destillation zu vermeiden, müssen anhaftende Säurespuren durch gründliches Waschen entfernt werden. Die Rektifikation des Rohproduktes ergibt 77 % 2.6-Di-tert.-butylphenol neben 8 % 2-tert.-Butylphenol und einer geringen Menge höher siedender Anteile (2.4.6-Tri-tert.-butylphenol). Pumpt man unter sonst gleichen Bedingungen nur die Hälfte der oben angegebenen Menge Isobutylene (= 120 g) zu, so erhält man neben nicht umgesetztem Phenol und etwas 2.6-Di-tert.-butylphenol als Hauptprodukt 70 % 2-tert.-Butylphenol (berechnet auf umgesetztes Phenol). Erhöht man die zugepumpte Isobutylene-Menge auf 400 g und die Reaktionstemperatur auf 200 °C, so erhält man nach 6 h ein fast einheitliches kristallisiertes Rohprodukt, aus dem durch Umkristallisieren aus 70proz. Alkohol reines 2.4.6-Tri-tert.-butylphenol, Fp 131 °C, (70 % d.Th.) gewonnen wird. Diese Verbindung wurde auch durch Isobutylierung mit sauren Katalysatoren neben 4-tert.-Butylphenol und 2.4-Di-tert.-butylphenol erhalten²⁷⁾.

Das 2.6-Di-tert.-butylphenol lagert sich beim Erhitzen oder sehr rasch nach Zusatz von katalytischen Säuremengen oder Bleicherden in 2.4-Di-tert.-butylphenol um, wobei auch die o-ständige tert.-Butyl-Gruppe teilweise abgespalten wird. Auch 2-tert.-Butylphenol lagert sich unter diesen Bedingungen in p-tert.-Butylphenol um²⁸⁾.

Es ist daher nicht überraschend, daß bei ca. 200 °C überhaupt kein 2.6-Di-tert.-butylphenol entsteht, sondern neben wenig 2-tert.-Butylphenol in der Hauptsache 4-tert.-Butylphenol und 2.4-Di-tert.-butylphenol.

Während bei der Alkylierung der Phenole mit Äthylen Äthylphenyläther nicht beobachtet und mit Propylen nur in untergeordnetem Maße festgestellt wurden, reagiert das Isobutylene in Gegenwart von Aluminiumphenolat schon bei Raumtemperatur mit Phenolen unter glatter Bildung von tert.-Butylphenyläther, Kp₁₀ 70 °C. *Natelson* beschreibt dessen Darstellung aus Isobutylene und Phenol in Gegenwart molarer Mengen konz. Schwefelsäure bei 0 °C²⁹⁾.

Die Kern-Isobutylierung der Kresole verläuft ebenfalls bei relativ niederen Temperaturen (90–100 °C) und liefert die erwarteten tert.-Butylkresole (s. Tab. 4).

o-Cyclohexylphenol läßt sich am besten bei 120 °C zum 2-tert.-Butyl-6-cyclohexylphenol isobutylieren. Dieses bildet ein Diphenochinon, Fp 233 °C. Bei derselben Temperatur erhält man aus o-Chlorphenol überwiegend 2-tert.-Butyl-6-chlorphenol.

Die Isobutylierung des Hydrochinons erfordert höhere Temperaturen als diejenige der einwertigen Phenole. So erhält man bei 220–240 °C mit 2 Mol Isobutylene das 2.5-Di-tert.-butylhydrochinon, das in seinen Eigenschaften mit dem in der Literatur beschriebenen Produkt übereinstimmt³⁰⁾. Daneben entsteht auch das bekannte Mono-tert.-butylhydrochinon (s. Tab. 4). Beide Substanzen lassen sich durch ihre unterschiedliche Wasserlöslichkeit leicht voneinander trennen.

V. Alkylierungen mit höheren und cyclischen Olefinen

Phenole lassen sich auch mit höheren Olefinen alkylieren. So reagiert das 2-Methyl-buten-(2) mit Phenol in Gegenwart von Aluminiumphenolat bei 120 °C unter Eintritt eines Amyl-Restes in den Kern. Bei der Umsetzung von Phenol mit Diisobutylene entsteht neben der o-Verbindung auch die p-Verbindung (s. Tab. 5).

Die Alkylierung von Phenolen mit Styrol und α -Methylstyrol ist in Gegenwart von Aluminiumphenolat infolge des höheren Siedepunktes der Olefine drucklos möglich. Es entsteht aus o-Kresol und Styrol das 2-Methyl-6-(1-phenyläthyl)-phenol, das bei der Oxydation ein Diphenochinon vom Fp 179 °C liefert. Gleichzeitig entsteht noch ein disubstituiertes Kresol, das mit großer Wahrscheinlichkeit das 2-Methyl-4.6-di-(1-phenyläthyl)-phenol

²⁶⁾ H. Hart u. F. A. Cassis, J. Amer. chem. Soc. 73, 3179 [1951]; Gulf Research Co., A. P. 2459597 [1949]; Erf. G. H. Stillson.

²⁷⁾ Gulf Oil Co., A. P. 2248828 [1937]; Erf. D. R. Stevens.

²⁸⁾ Phillips Petr. Co., A. P. 2553538 [1947]; Erf. P. M. Arnold.

²⁹⁾ S. Natelson, J. Amer. chem. Soc. 56, 1583 [1934]; D. R. Stevens, J. org. Chemistry 20, 1233 [1955].

³⁰⁾ H. M. Crawford u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 4087 [1952].

Ausgangsphenol	Alkylierungsmittel	Alkylierungsprodukt	Kp °C (Torr)	Fp °C	Phenylurethan Fp °C	Diphenochinon Fp °C
Phenol	2-Methyl-buten-(2)	2-tert.-Amylphenol	148 (50)	—	124–126	—
Phenol	Diisobutylene	2-(1.1.3.3-Tetramethylbutyl)-phenol	150 (20)	—	144–145	—
Phenol	Diisobutylene	4-(1.1.3.3-Tetramethylbutyl)-phenol	166 (20)	87–88	146–147	—
Phenol	α -Methylstyrol	2-Cumylphenol	160 (10)	—	131	—
Phenol	α -Methylstyrol	4-Cumylphenol	184 (10)	74–75	—	—
Phenol	Cyclohexen	2-Cyclohexyl-phenol	145 (10)	57	110,5	—
Phenol	Cyclohexen	2.6-Dicyclohexyl-phenol	205 (10)	76–77	160–161	261–262
o-Kresol	Styrol	2-Methyl-6-(1-phenyläthyl)-phenol	166 (10)	—	72–74	178–179
o-Kresol	Styrol	2-Methyl-4.6-di-(1-phenyläthyl)-phenol	183 (10)	—	—	—
o-Kresol	α -Methylstyrol	2-Methyl-6-cumylphenol	180 (10)	—	136–137	—
o-Kresol	Cyclohexen	2-Methyl-6-cyclohexylphenol	192 (50)	70,5	128	215–216
p-Kresol	Styrol	4-Methyl-2-(1-phenyläthyl)-phenol	172 (10)	—	—	—
p-Kresol	Styrol	4-Methyl-2.6-di-(1-phenyläthyl)-phenol	241 (10)	—	—	—
p-Kresol	α -Methylstyrol	4-Methyl-2-cumylphenol	171 (10)	—	127	—
p-Kresol	α -Methylstyrol	4-Methyl-2.6-dicumylphenol	231 (10)	123	—	—
p-Kresol	Cyclohexen	4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol	156 (10)	56	145–146	—
p-Kresol	Cyclohexen	4-Methyl-2.6-dicyclohexyl-phenol	268 (50)	64	165–166	—

Tabelle 5. Alkylierungsprodukte von Phenolen mit höheren Olefinen

ist. Vom p-Kresol wurde mit Styrol ebenfalls ein mono- und ein disubstituiertes Derivat erhalten (s. Tab. 5).

Aus α -Methylstyrol und Phenol erhält man neben dem bekannten p-Cumylphenol das bisher noch nicht beschriebene o-Cumylphenol (Kp_{10} 160 °C, Phenylurethan Fp 131 °C).

Die Kresole reagieren unter den gleichen Bedingungen mit α -Methylstyrol wie Phenol. Das aus o-Kresol entstehende 2-Methyl-6-cumylphenol liefert ein Diphenochinon, womit auch hier der Eintritt in die zweite o-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe bewiesen ist.

Während bei der sauren Kondensation von Cyclohexen mit Phenol o-Cyclohexyl-phenol neben der p- und m-Verbindung erhalten wird, führt die Cyclohexylierung von Phenol in Gegenwart von Aluminiumphenolat fast ausschließlich zum 2-Cyclohexyl- und zum 2,6-Di-cyclohexyl-phenol. Das letztere gibt ein charakteristisches Diphenochinon (s. Tab. 5).

Ebenso läßt sich p-Kresol zum 4-Methyl-2-cyclohexyl-phenol (frei von m-Verbindung) und zum 4-Methyl-2,6-dicyclohexyl-phenol cyclohexylieren.

Die Ergebnisse der Alkylierung mit höheren und verzweigten Olefinen zeigen, daß, wohl aus sterischen Gründen, teilweise die p-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe besetzt wird.

VI. Eigenschaften o-alkylsubstituierter Phenole

Die Löslichkeit der o-disubstituierten Phenole in verdünnter Natronlauge nimmt mit zunehmender Größe und Verzweigung der Alkyl-Gruppen ab. Während das 2,6-Di-äthyl-phenol sich in verdünnter Natronlauge noch löst, ist 2,6-Di-tert.-butyl-phenol in wäßriger Lauge jeder Konzentration unlöslich und bildet nur noch mit festem Ätznatron ein Natriumsalz, das durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird. Es löst sich jedoch leicht in Claisen-Lösung. Von G. H. Stillson und Mitarb.³⁴⁾ wurde das Verhalten in o-Stellung alkylierter Phenole („*hindered phenols*“) mit besetzter p-Stellung hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der phenolischen Hydroxyl-Gruppe untersucht. Nach dieser Veröffentlichung ist das 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol auch in Claisen-Lösung unlöslich, was wir auch in analogen Fällen bestätigen konnten. Nach einem Patent der Esso-Research³¹⁾ läßt sich aber auch aus Di-tert.-butyl-p-kresol mit festen Ätzkalken bei azeotroper Entfernung des Wassers das Kaliumsalz gewinnen. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff verläuft normal, während die Bestimmung der OH-Zahl nach Verley-Bölsing versagt.

Die o-disubstituierten Phenole — auch das 2,6-Di-tert.-butyl-phenol — kuppeln mit Diazoniumsalzen normal in p-Stellung zur Hydroxyl-Gruppe.

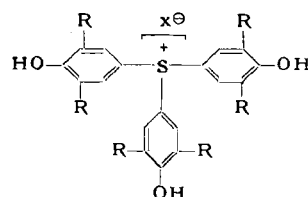
Bei der Nitrosierung entstehen Nitrosophenole. Das Infrarotspektrum des 2,6-Diäthyl-4-nitroso-phenols weist auf eine reine Nitroso-Verbindung ohne einen Gehalt an isomerem Chinonoxim, das im unsubstituierten p-Nitroso-phenol im Gleichgewicht vorhanden ist³²⁾.

Die Chlorierung, Sulfierung und Nitrierung der o-disubstituierten Phenole verläuft normal. Sie führt zu den p-substituierten Derivaten.

Bei der Chlorierung des 2,6-Diäthyl-4-nitrophenols entsteht ein Produkt, das neben der Nitro-Gruppe noch drei Atome Chlor enthält und dessen Infrarotspektrum auf eine Dienon-Struktur hinweist. Vermutlich liegt ein 2,6-

Diäthyl-3,4,5-trichlor-4-nitro-dienon-(1,4) vor. Die erschöpfende Chlorierung von 2,6-Diäthyl-phenol ergibt ebenfalls Verbindungen mit Dienon-Struktur.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf 2,6-Diäthyl-phenol führt zum 3,3',5,5'-Tetraäthyl-4,4'-dioxy-diphenylsulfid neben 2,6-Diäthyl-4-chlorphenol. Diese Reaktion des Thionylchlorids, das hier chlorierend wirkt unter gleichzeitiger Bildung eines Thioäthers, ist ungewöhnlich. Ganz anders ist das Verhalten der dialkylsubstituierten Phenole bei der Einwirkung von Thionylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Hierbei entstehen in vorzüglicher Ausbeute Triaryl-sulfoniumsalze³³⁾, vermutlich über ein 4,4'-Dioxytetraalkyl-diphenyl-sulfoxyd.



Diese Sulfoniumsalze sind in Wasser fast unlöslich, gehen aber in wäßrig-alkalischem Medium in Lösung.

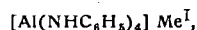
Die „abschirmende Wirkung“ der zur phenolischen Hydroxyl-Gruppe o-ständigen Alkyl-Gruppen kommt auch darin zum Ausdruck, daß die *Friedel-Crafts*sche Reaktion ohne weiteres möglich ist. So entsteht aus Acetylchlorid und 2,6-Diäthylphenol in 70proz. Ausbeute das 3,5-Diäthyl-4-oxy-acetophenon.

Auf die Bildung von Diphenochinonen bei beiderseits besetzter o- und freier p-Stellung wurde bereits hingewiesen. Normale Chinone bilden sich besonders leicht, wenn die Oxydation nach vorhergehender Sulfierung ausgeführt wird³⁴⁾. Beim 2,6-Di-tert.-butylphenol verläuft die Chinon-Bildung³⁵⁾ auch mit Eisessig-Chromsäure. Die Reduktion führt zum 2,6-Di-tert.-butylhydrochinon, während die Isobutylierung von Hydrochinon das 2,5-Derivat liefert (s. o.).

Kondensationen mit Aldehyden treten bei freier p-Stellung normal unter Bildung der entsprechenden Diphenylmethan-Derivate ein.

VII. Reaktionsmechanismus

Bei dem Versuch zur Deutung des Reaktionsverlaufs der Phenolalkylierung und der Wirkung des Katalysators „Aluminium-phenolat“ liegt ein Vergleich mit der analogen Amin-alkylierung nahe. Zur Erklärung der letzteren waren wir davon ausgegangen³⁶⁾, daß die Elektronenlücke des Aluminiums eine wesentliche Rolle spielt, da die Reaktion durch äquimolekulare Mengen Alkali, berechnet auf die zugesetzte Menge Aluminium, inhibiert wird, wahrscheinlich wegen der Bildung des Komplexes



in dem die Elektronenlücke des Aluminiums ausgefüllt ist.

Die Phenolalkylierung in o-Stellung verläuft, allerdings weniger einheitlich, auch in Abwesenheit von Aluminium, während die Aminalkylierung ohne Aluminium völlig ausbleibt. Es muß also hier noch ein anderer Mechanismus mit hereinspielen.

³³⁾ DBP. 948332 [1956] Priorität 18. 1. 1955, Farbenfabriken Bayer; Erf. W. Hahn u. R. Stroh.

³⁴⁾ DBP.-Anm. F 16336 IV/b 120 v. 8. 12. 1954, Farbenfabriken Bayer; Erf. G. Gollmer u. R. Stroh.

³⁵⁾ G. R. Yohe u. Mitarb., J. org. Chemistry 21, 1289 [1956].

³⁶⁾ Diese Ztschr. 69, 131 [1957].

³¹⁾ A. P. 2745882 [1953] Esso-Research; Erf. C. Hale.

³²⁾ F. Klages; Lehrbuch d. organ. Chemie 1/2, Berlin 1953, S. 666.

Der saure Charakter des Phenols dürfte bei der hohen Reaktionstemperatur der Phenoläthylierung ohne Katalysator (350 °C) zu einer Aktivierung des Olefins beitragen. In Gegenwart von Aluminiumphenolat in Phenol wird der saure Charakter des Phenols erheblich verstärkt. Analog den von *H. Meerwein*³⁷⁾ beschriebenen Alkoxosäuren bilden sich die entsprechenden Aluminium-phenoxosäuren vom Typ $[\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4]\text{H}$.

Die Bildung einer komplexen Säure läßt sich beweisen durch eine vergleichende p_{H} -Bestimmung von Phenol und einer Lösung von Aluminiumphenolat in Phenol.

Technisch reines Phenol besitzt ein p_{H} von 4,4–4,6 (gemessen mit Glas- gegen Kalomelelektrode bei 50 °C). Bei einer 1proz. Lösung von Aluminiumphenolat in Phenol wurde unter denselben Bedingungen ein p_{H} -Wert von 1,0 festgestellt. Es liegt demnach eine starke Säure vor, die eine Aktivierung der Olefine verständlich macht. Damit erklärt sich auch die leichtere Reaktivität der verzweigten Olefine bei der Phenolalkylierung im Gegensatz zu der Aminalkylierung, da gerade diese Olefine auf eine Säureaktivierung leichter ansprechen.

Der Nachweis des komplexen Anions $[\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4]^\ominus$ läßt sich auch durch die Salzbildung mit Metallen analog den Alkoxosäuren führen. Man erhält durch Umsetzung mit äquimolekularen Mengen Aluminium und Lithium oder Natrium die entsprechenden Salze.

Das Lithiumsalz $[\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4]\text{Li}$ fällt aus der warmen phenolischen Lösung aus und läßt sich bequem isolieren. Der p_{H} -Wert einer 1proz. Lösung des Lithiumsalzes in Phenol beträgt bei 50 °C 4,9. Eine Lösung von Aluminiumphenolat in Phenol (p_{H} 1 bei 50 °C) zeigt nach Zugabe der äquivalenten Menge Natriumphenolat in Phenol ein p_{H} von 5,7. Entsprechend den Alkoxosalzen von *H. Meerwein*³⁸⁾ zeigen also auch die Phenoxosalze eine schwache „phenolytische“ Spaltung, da der p_{H} -Wert des technisch reinen Phenols 4,4–4,6 (50 °C) beträgt.

Die genannten Komplexsalze zeigen nun in der Tat nicht mehr die katalytische Wirkung des Aluminiumphenolats. Selbst das so leicht reagierende Isobutylen tritt in Gegenwart des Lithium- und Natriumsalzes der Aluminium-phenoxosäure mit Phenol unter den üblichen Bedingungen nicht in Reaktion.

Das Aluminiumphenolat besitzt jedoch noch eine zweite spezifische Eigenschaft: Die Lenkung der Alkyl-Substituenten in die o-Stellung. Läßt man auf den tert.-Butylphenyläther bei 100 °C Aluminiumphenolat im offenen Gefäß einwirken, so findet neben Abspaltung von Isobutylen Umlagerung ausschließlich in o-tert.-Butylphenol statt. Im geschlossenen Gefäß tritt die Abspaltung von Isobutylen zurück zugunsten einer erhöhten Ausbeute an o-Substitutionsprodukten.

³⁷⁾ *H. Meerwein* u. *T. Bersin*, Liebigs Ann. Chem. 476, 113 [1929].
³⁸⁾ *H. Meerwein* u. *G. Hinz*, ebenda 484, 11 [1930].

Die Umlagerung von Phenoläthern in Gegenwart von beispielsweise Schwefelsäure führt nach *Natelson*³⁹⁾ beim tert.-Butyläther zu p-tert.-Butylphenol. Nach unseren Beobachtungen genügen bereits Spuren von Säuren zur Umlagerung sowohl des tert.-Butylphenyläthers als auch des o-tert.-Butylphenols in die p-Verbindung.

Erhitzt man den tert.-Butylphenyläther statt mit Aluminiumphenolat mit Lithium-aluminiumphenolat unter den gleichen Bedingungen, so wird dieser unverändert zurückerhalten.

Damit ist die spezifische Wirkung des Aluminiumphenolats in Richtung einer bevorzugten o-Substitution sichergestellt. Es dürfte in Gegenwart von überschüssigem Phenol im Gleichgewicht mit der komplexen Aluminium-phenoxosäure stets vorhanden sein.

Für die Deutung der 2. Reaktionsphase ergibt sich eine ähnliche Erklärung wie für die o-Alkylierung aromatischer Amine, nämlich eine Wechselwirkung des Olefins mit der Elektronenlücke des Aluminiums³⁹⁾. Eine Entscheidung, ob die Phenolalkylierung in Gegenwart von Aluminiumphenolat über die Alkylphenyläther verläuft, läßt sich aus den bisherigen experimentellen Ergebnissen nicht mit Sicherheit treffen. Die Äther-Bildung wird durch den stark sauren Charakter der Aluminium-phenoxosäure und das leicht aktivierbare Isobutylen zweifellos begünstigt. Da beim Erwärmen des tert.-Butylphenyläthers im offenen Gefäß eine Abspaltung von Isobutylen beobachtet wird, ist die Annahme eines Alkylphenyläthers als Zwischenprodukt nicht zwingend.

VIII. Zusammenfassung

Aluminiumphenolate wirken bei höheren Temperaturen als Katalysatoren bei der Umsetzung von Olefinen mit Phenolen. Hierbei tritt das Olefin als Alkyl-Rest in den Kern vorwiegend in o-Stellung zu der phenolischen Hydroxyl-Gruppe.

Die Reaktionsfähigkeit der Olefine nimmt in der Reihenfolge Äthylen → Propylen → Butylen → Isobutylen zu.

Mit verzweigten Olefinen tritt die Reaktion schon bei niederen Temperaturen ein. Dabei werden auch Phenyläther gebildet.

Aus Aluminiumphenolat und überschüssigem Phenol entstehen analog den *Meerweinschen* Alkoxosäuren die stark sauren Aluminium-phenoxosäuren. Die Alkalisalze dieser komplexen Säure verhindern sowohl die Kernalkylierung als auch die Phenyläther-Bildung.

Durch das Kernalkylierungsverfahren ist eine große Zahl von bisher meist schwer herstellbaren o-alkylsubstituierten Phenolen leicht zugänglich geworden.

Eingegangen am 29. August 1957 [A 830]

³⁹⁾ Diese Ztschr. 69, 131 [1957].