

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 297 951 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 15/16 C 07 C 43/29
C 07 C 25/02 C 07 C 2/66
C 07 C 25/18 C 07 C 39/02
C 07 C 22/04 C 07 C 39/18
C 07 C 43/225

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 340 776 2	(22)	17.05.90	(44)	30.01.92
(31)	P3916557.4	(32)	20.05.89	(33)	DE

(71)	siehe (73)
(72)	Arlt, Dieter, Prof. Dr., DE
(73)	BAYER AG, W - 5090 Leverkusen, DE
(74)	Bayer AG, Konzernverwaltung RP, Patente Konzern, W - 5090 Leverkusen, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von geminalen Diarylalkanen, neue geminale Diarylalkane und alk(en)ylierte aromatische Verbindungen

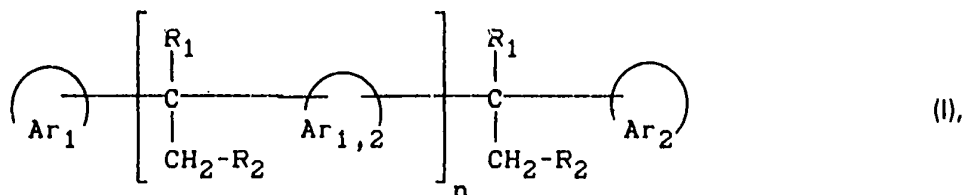
(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von geminalen Diarylalkanen der in Anspruch 1 angegebenen Formel durch Friedel-Crafts-Alkylierung von aromatischen Verbindungen mit bestimmten aliphatischen Halogenverbindungen (Additionsverbindungen von CCl_4 an α -Olefine), neue geminale Diarylalkane und die als Zwischenprodukte entstehenden Aralkylverbindungen.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

Patentansprüche:

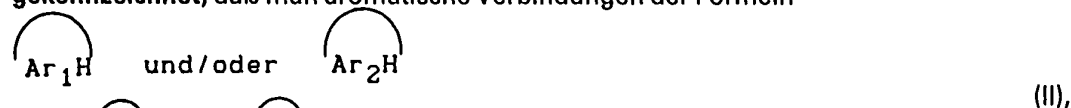
1. Verfahren zur Herstellung von monomeren oder oligomeren geminalen Diarylalkanen der Formel



in der n eine ganze Zahl von 1 bis 5 oder Null ist,

Ar_1 und Ar_2 unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest stehen und

$\text{Ar}_{1,2}$ entweder einen Ar_1 - oder Ar_2 -Rest bedeutet,
 R_1 für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{18} -Alkylrest steht und
 R_2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest bedeutet, **dadurch gekennzeichnet**, daß man aromatische Verbindungen der Formeln



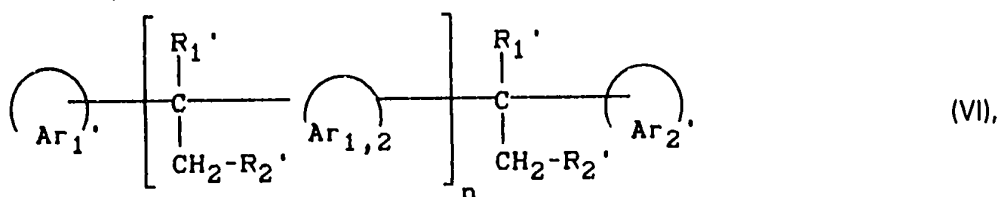
in der Ar_1 und Ar_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit einer aliphatischen Halogenverbindung der Formeln



in denen R_1 und R_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren umgesetzt.

- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung in der Flüssigphase vornimmt.
- Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von -50 bis $+200^\circ\text{C}$ vornimmt.
- Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel oder in einem Überschuß an flüssiger aromatischer Verbindung vornimmt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Herstellung von monomeren Diarylalkanen (Diarylalkanen der Formel (I), in der n Null ist) aromatische Verbindungen der Formeln (II) und aliphatische Halogenverbindungen der Formeln (III) im Molverhältnis 10 bis 30:1 einsetzt.

6. Geminale Diarylalkane der Formel



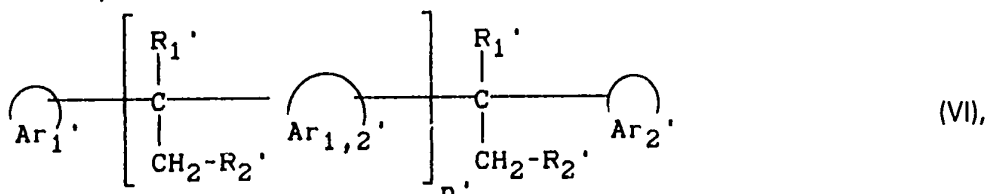
in der n' eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist,

Ar_1' und Ar_2' unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest stehen und

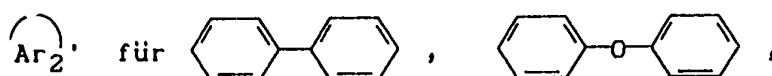
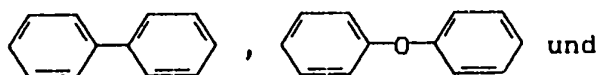
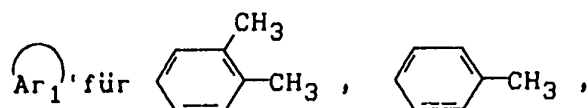
$\text{Ar}_{1,2}'$ entweder einen Ar_1' - oder Ar_2' -Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß wenn

Ar_1' Phenyl oder Hydroxyphenyl ist $\text{Ar}_2' \neq \text{Ar}_1'$ ist,
 R_1' für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{18} -Alkylrest steht und
 R_2' Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest bedeutet.

7. Geminale Diarylalkane der Formel

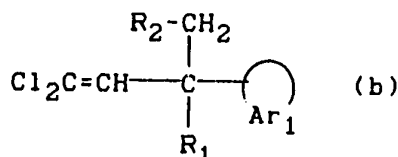
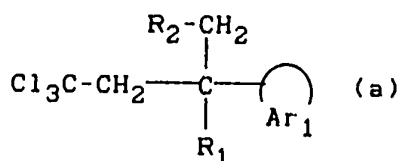


in der n' Null ist,



R_1' für Methyl und
 R_2' für Wasserstoff oder Methyl stehen.

8. Aralkylverbindungen der Formeln



in denen



für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest,

R₁ für Wasserstoff oder einen C₁–C₁₈-Alkylrest undR₂ für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten C₁–C₁₈-Alkylrest stehen.

9. Aralkylverbindungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß

R₁ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl undR₂ für Wasserstoff oder Methyl stehen.

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von geminalen Diarylalkanen, neue geminale Diarylalkane und neue alk(en)ylierte aromatische Verbindungen.

1,1-Diarylalkane sind leicht durch säurekatalysierte Alkylierung von aromatischen Verbindungen mit Aldehyden oder Styrolen erhältlich (siehe z. B. J. Org. Chem. 26 [1961] S. 1398). Die Herstellung von geminalen Diarylalkanen mit nicht endständigen geminalen Arylgruppen, die im Prinzip durch Kondensation von aliphatischen Ketonen oder α-Methylstyrolen mit aromatischen Verbindungen erfolgen könnte, ist jedoch auf die Verwendung aktivierter aromatischer Verbindungen wie Phenole und Aniline beschränkt. Toluol z. B. läßt sich nicht mit Aceton oder Methylstyrolen zu den entsprechenden 2,2-Diarylpropanen kondensieren (siehe J. Org. Chem. loc. cit.).

Die Herstellung geminaler Diarylalkane mit nicht endständigen Arylgruppen, z. B. des 2,2-Ditolylpropan, bereitet erhebliche Schwierigkeiten und erfordert für jede aromatische Verbindung jeweils spezielle Alkylierungsmittel und Friedel-Crafts-Katalysatoren (siehe J. Org. Chem. loc. cit. und J. Org. Chem. 41 [1976] S. 1698 ff., insbesondere S. 1701).

Da geminale Diarylalkane, insbesondere auch solche mit nicht endständigen Arylgruppen, ein erhebliches technisches Interesse als Ausgangsverbindungen u. a. für die Herstellung von Kunststoffen (z. B. Polyimiden) besitzen, bestand daher die Aufgabe, ein wirtschaftliches Verfahren aufzufinden, nach dem geminale Diarylalkane aus den verschiedensten aromatischen Verbindungen hergestellt werden können.

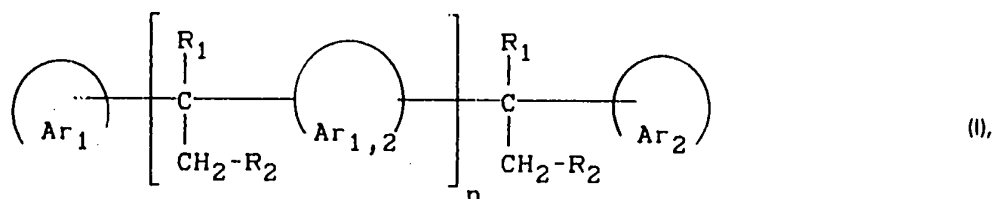
Überraschenderweise wurde gefunden, daß bestimmte 1,1,1,3-Tetrachlorpropane oder die aus diesen durch HCl-Abspaltung erhältlichen Isomeren 1,1,1-Trichlor-2- oder 1,1,3-Trichlor-1-propene ideale aliphatische Kondensationspartner für aromatische Verbindungen darstellen, weil sie je Mol mit 2 Mol der verschiedensten aromatischen Verbindungen, aktivierten oder nicht aktivierten, in Gegenwart üblicher Friedel-Crafts-Katalysatoren unter Abspaltung von Vinylidenchlorid zu geminalen Diarylalkanen reagieren. Überraschenderweise bleibt die Friedel-Crafts-Reaktion der Tetrachlorpropane (Trichlorpropene) nicht auf der Stufe der Aralkylverbindungen stehen, sondern es reagieren diese Aralkylverbindungen mit weiterer aromatischer Verbindung unter Abspaltung von Vinylidenchlorid zu den gewünschten geminalen Diarylalkanen.

Diese Umsetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Tetrachlorpropane bzw. Trichlorpropene mit aromatischen Verbindungen zu Diarylalkanen weist gegenüber den bekannten Verfahren den Vorteil auf, daß sie breit, d. h., auf die verschiedensten aromatischen Verbindungen anwendbar ist und die Herstellung von geminalen Diarylalkanen in technischen Mengen ermöglicht, die bislang überhaupt nicht oder nur in Labormengen zugänglich waren, daß sie nur übliche Friedel-Crafts-Katalysatoren erfordert und daß die als Alkylierungsmittel zu verwendenden Halogenalkane bzw. Halogenalkene durch Addition von CCl₄ an petrochemische Grundchemikalien, nämlich α-Olefine wie Propen, i-Buten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, n-Octen, n-Dodecan, n-Heptadecan und n-Octadecan erhältlich und deshalb leicht zugänglich sind. CCl₄ fällt, seit organische chlorhaltige Rückstände üblicherweise durch Chlorolyse aufgearbeitet werden, als Chlorolyse-Produkt in reichlicher Menge an, und es sind deshalb neue Einsatzgebiete für CCl₄ gesucht.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt einen sinnvollen Weg, um dieses aus Abfallprodukten in großer Menge herstellbare CCl₄ einerseits in die gewünschten geminalen Diarylalkane, andererseits aber auch in das als Koppelprodukt anfallende Vinylidenchlorid umzuwandeln; Vinylidenchlorid ist ein für die Herstellung wertvoller Copolymerisate (z. B. Modacrylfasern, Saran-Polymere) gefragtes Monomer.

Das heißt, im Zuge der neu gefundenen Umsetzung findet durch die Verwendung der aus CCl₄ und Olefinen hergestellten Halogenalkane bzw. Halogenalkene und deren Umsetzung mit aromatischen Verbindungen zu Diarylalkanen und Vinylidenchlorid eine Umwandlung des bei der Rückstandschlorolyse anfallenden CCl₄ (d. h., einer C₁-Verbindung mit begrenzter Verwendbarkeit) in eine C₂-Verbindung mit wesentlich breiterer Verwendbarkeit (Vinylidenchlorid) statt.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von monomeren oder oligomeren geminalen Diarylalkanen der Formel



in der n eine ganze Zahl von 1 bis 5 oder, vorzugsweise, Null ist,

Ar_1 und Ar_2 unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest stehen und

$\text{Ar}_{1,2}$ entweder einen Ar_1 - oder Ar_2 -Rest bedeutet,

R_1 für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{18} -Alkylrest steht und

R_2 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest bedeutet das dadurch gekennzeichnet ist, daß man aromatische Verbindungen der Formeln



in der

Ar_1 und Ar_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit einer aliphatischen Halogenverbindung der Formeln



in denen R_1 und R_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren umgesetzt. Die Molverhältnisse, in denen die aromatischen Verbindungen II und die aliphatischen Halogenverbindungen III eingesetzt werden, richten sich nach den gewünschten Endprodukten, ob monomere oder oligomere Diarylalkane gewünscht werden. Für die Herstellung monomerer geminaler Diarylalkane (Verbindungen der Formel (I), in der n Null ist) werden die aromatischen Verbindungen II im Überschuß, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 30 Mol je Mol aliphatischer Halogenverbindung eingesetzt. Für die Herstellung der oligomeren geminalen Diarylalkane (Verbindungen der Formel (I), in der n eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist) werden die aromatischen Verbindungen II und aliphatischen Halogenalkane je nach gewünschtem Oligomerisierungsgrad im Molverhältnis von 1:1 bis 5:1 angewendet.

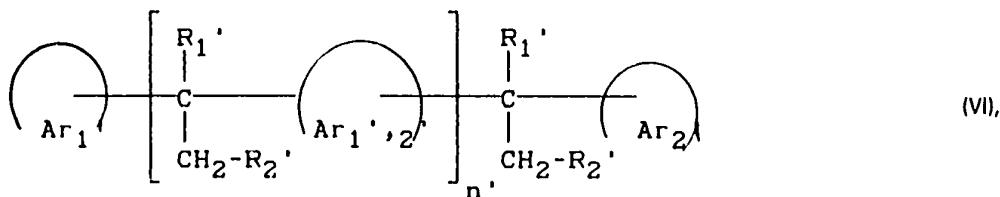
Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase durchgeführt werden. Bei der Durchführung des Verfahrens in der Flüssigphase wird bei Temperaturen von -50 bis $+200^\circ\text{C}$, vorzugsweise -20 bis $+150^\circ\text{C}$, gearbeitet. Als Friedel-Crafts-Katalysatoren werden die üblicherweise für die Alkylierung von aromatischen Verbindungen verwendeten Friedel-Crafts-Katalysatoren eingesetzt, z. B. AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 , ZrCl_4 , SnCl_4 , H_3PO_4 , HF , HBF_4 , saure Erdalkaliphosphate, Tonerden, Zeolithe oder saure Ionenaustauscherharze. Gegebenenfalls kann zur Beschleunigung der Reaktion die Mitverwendung von Kokatalysatoren, wie sie bei der Friedel-Crafts-Alkylierung vielfach verwendet werden, vorteilhaft sein; solch ein Kokatalysator ist z. B. HCl .

Die erfindungsgemäße Flüssigphasenalkylierung kann z. B. wie folgt ausgeführt werden: Die Lösung des Friedel-Crafts-Katalysators in überschüssiger aromatischer Verbindung oder in der mit einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Methylenchlorid verdünnten aromatischen Verbindung, wird unter Rühren bei Temperaturen von -10 bis $+50^\circ\text{C}$ mit einem der Halogenalkane der Formel (III a-c), einem Gemisch dieser Verbindungen oder einer Lösung der Verbindungen in einem organischen Lösungsmittel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zur Vervollständigung der Umsetzung noch einige Zeit, je nach Ansatzgröße 10 Min. bis 20 Stunden, bei Temperaturen von 0 bis $+50^\circ\text{C}$ gerührt. Der Katalysator wird anschließend durch

Eigenschaften. Die vicinalen Methylgruppen der Arylreste werden durch Oxidation in Carboxylgruppen überführt, die so erhaltenen Tetracarbonsäuren mit Diaminen zu Polyimiden umgesetzt.

Die neuen oligomeren Diarylalkane eignen sich als Elektroisoler- und Wärmeüberträgerflüssigkeiten.

Die Erfindung betrifft daher auch neue geminale Diarylalkane; diese entsprechen der Formel



in der für den Fall, daß

n' eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist,

Ar_1' und Ar_2' unabhängig voneinander für einen gegebenenfalls substituierten Arylrest stehen und

$\text{Ar}_{1',2'}$ entweder einen Ar_1' - oder Ar_2' -Rest bedeutet, mit der Maßgabe, daß wenn Ar_1' Phenyl

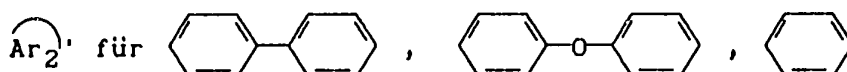
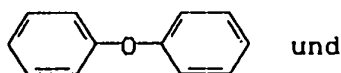
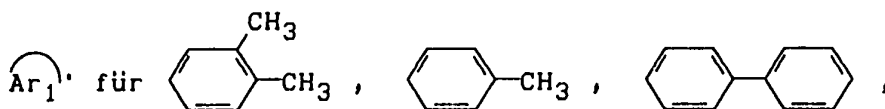
oder Hydroxyphenyl ist $\text{Ar}_2' \neq \text{Ar}_1'$ ist,

R_1' für Wasserstoff oder einen C_1 - C_{18} -Alkylrest steht und

R_2' Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_{18} -Alkylrest bedeutet,

und in der für den Fall, daß

n' Null ist,



R_1' für Methyl und

R_2' für Wasserstoff oder Methyl stehen.

Als Vertreter der neuen Diarylalkane der Formel (VI), wenn in dieser $n' = 0$ ist, seien beispielsweise genannt: 1-Phenyl-1-xylyl-ethan, 2-Phenyl-2-xylyl-propan, 2,2-Bis-(4-chlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(biphenyl)-propan, 2-Biphenyl-2-xylyl-propan, 1-Biphenyl-1-tolyl-ethan, 2-Biphenyl-2-tolyl-propan, 2-Biphenyl-2-phenyl-propan, 2-Phenyl-2-tolyl-propan, 2,2-Bis-(p-phenoxy-phenyl)-propan, 2-Phenyl-2-(p-phenoxy-phenyl)-propan und 2-(p-Phenoxy-phenyl)-2-xylyl-propan.

Die bei der zweistufigen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen Aralkylverbindungen der Formeln (IV a und b) sind ebenfalls neu; es wurde gefunden, daß diese nicht nur Zwischenprodukte für die Herstellung insbesondere unsymmetrischer geminaler Diarylalkane der Formel (I) sind, sondern daß sie auch interessante Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln sind und z. B. einen neuen günstigeren Weg zur Herstellung bekannter Wirkstoffe eröffnen.

Die Erfindung betrifft daher auch die Aralkylverbindungen der Formeln (IV a und b), in denen Ar_1' , R_1 und R_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

Als Vertreter dieser neuen Aralkylverbindungen seien beispielsweise genannt:

- 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-phenyl-butan
- 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-tolyl-butan
- 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-xylyl-butan
- 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-chlorphenyl-butan
- 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-bromphenyl-butan
- 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-fluorphenyl-butan
- 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-ethoxyphenyl-butan
- 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-hydroxyphenyl-butan

1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-mercaptophenyl-butan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-methylmercapto-phenyl-butan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-tolyl-butan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-xylyl-pentan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-chlorphenyl-pentan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-fluorphenyl-pentan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-ethoxyphenyl-pentan

1,1,1-Trichlor-3,4-dimethyl-3-tolyl-pentan
 1,1,1-Trichlor-3,4-dimethyl-3-xylyl-pentan
 1,1,1-Trichlor-3,4-dimethyl-3-fluorphenyl-pentan
 1,1,1-Trichlor-3,4-dimethyl-3-ethoxyphenyl-pentan

1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-biphenyl-butan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-biphenyl-pentan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-naphthyl-butan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-dimethylnaphthyl-butan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-acenaphthyl-butan
 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-phenoxyphenyl-butan

1,1-Dichlor-3-phenyl-buten
 1,1-Dichlor-3-tolyl-buten
 1,1-Dichlor-3-hydroxyphenyl-buten
 1,1-Dichlor-3-methoxyphenyl-buten
 1,1-Dichlor-3-fluorphenyl-buten
 1,1-Dichlor-3-cumyl-buten
 1,1-Dichlor-3-biphenyl-buten

1,1-Dichlor-3-phenyl-penten
 1,1-Dichlor-3-tolyl-penten
 1,1-Dichlor-3-methoxyphenyl-penten
 1,1-Dichlor-3-ethoxyphenyl-penten
 1,1-Dichlor-3-hydroxyphenyl-penten

1,1-Dichlor-3-phenyl-hepten
 1,1-Dichlor-3-tolyl-undecen
 1,1-Dichlor-3-phenyl-heptadecen
 1,1-Dichlor-3-phenyl-nondecen

1,1-Dichlor-3-methyl-3-phenyl-buten
 1,1-Dichlor-3-methyl-3-tolyl-buten
 1,1-Dichlor-3-methyl-3-chlorphenyl-buten

1,1-Dichlor-3-methyl-3-xylyl-buten
 1,1-Dichlor-3-methyl-3-ethoxyphenyl-buten
 1,1-Dichlor-3-methyl-3-hydroxyphenyl-buten

1,1-Dichlor-3-methyl-3-tolyl-penten
 1,1-Dichlor-3-methyl-3-ethoxyphenyl-penten
 1,1-Dichlor-3-methyl-3-xylyl-penten

1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-3-phenyl-penten
 1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-3-tolyl-penten
 1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-3-xylyl-penten
 1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-3-fluorphenyl-penten
 1,1-Dichlor-3,4-dimethyl-3-ethoxyphenyl-penten

Die Bedeutung der Verbindungen IV a und b als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln sei am Beispiel der Herstellung von Insektiziden des Typs MTI 800 (siehe DE-OS 33 17907) erläutert. Für die Herstellung dieser aromatischen Alkanderivate wird ein Vielstufenverfahren beschrieben, das komplizierte Reaktionen und den Einsatz teurer, in technischem Maßstab nur schwierig handhabbarer Reagentien wie Grignard-Verbindungen und LiAlH_4 erfordert (siehe DE-OS 33 17908, das Reaktionsschema auf S. 62/63). Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Aralkylverbindungen der Formeln IV a und b läßt sich nicht nur die Zahl der Reaktionsstufen wesentlich verringern, sondern die einzelnen Reaktionen sind auch ohne Schwierigkeiten in technischem Maßstab durchführbar, weil sie nur einfache, in der chemischen Technik üblicherweise verwendete Reagentien erfordern.

Das heißt, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Aralkylverbindungen der Formel IV a und b lassen sich die in der DE-OS 33 17908 beschriebenen Wirkstoffe auf vereinfachtem, wesentlich wirtschaftlicherem Weg herstellen.

Beispiel 1

Die Lösung von 2,5 g (0,019 Mol) AlCl_3 in 10 ml Dichlormethan wird bei Temperaturen von 0 bis 5°C innerhalb von 15 Min. unter Rühren und Kühlen mit einer Lösung von 25 g (0,12 Mol) 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methylbutan in 250 g (3,2 Mol) Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 100 Min. bei 5°C gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt, getrocknet und fraktioniert destilliert.

Es werden 268 g Rohprodukt erhalten, das gemäß GC-Analyse 4,1% Vinylidenchlorid (= 11 g = 94,8% der Theorie) enthält. Durch fraktionierte Destillation des Rohproduktes werden 20,4 g (= 87% der Theorie) 2,2-Diphenyl-propan (Kp.: 89°C/0,1 mbar) erhalten.

Beispiel 2

Die Lösung von 20 g (0,15 Mol) AlCl_3 in 2500 g (27 Mol) getrocknetem Toluol wird bei 0°C innerhalb von 10 Min. unter Rühren und Kühlen mit 500 g (2,38 Mol) 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 60 Min. bei 0°C gerührt und nach Zugabe von 200 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktionierte Destillation aufgearbeitet.

Es werden 145 g (= 72% der Theorie) Vinylidenchlorid, 90 g nicht umgesetztes 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan und 410 g (= 94% der Theorie) 2,2-Di-tolyl-propan (Isomerengemisch; Kp.: 106–115°C/0,1 mbar) erhalten. Gehalt des Isomerengemisches an p,p'-Isomer: 65%.

Beispiel 3

Die Lösung von 2,5 g (0,015 Mol) wasserfreiem FeCl_3 in 1400 g (15,2 Mol) wasserfreiem Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 100 g (0,48 Mol) 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan versetzt. Die Reaktionsmischung wird 60 Min. bei 50 bis 60°C und anschließend 180 Min. bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser wird die organische Phase abgetrennt, getrocknet und durch Destillation aufgearbeitet.

Es werden 80,8 g (= 73,5% der Theorie) 1,1-Dichlor-3-tolyl-3-methyl-buten-(1) erhalten (Kp.: 85–89°C/0,2 mbar).

Beispiel 4

Die Lösung von 50 g (0,38 Mol) AlCl_3 in 5000 g (44,6 Mol) trockenem Chlorbenzol wird bei Temperaturen von 0 bis 10°C unter Rühren und Kühlen innerhalb von 30 Min. mit 500 g (2,38 Mol) 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan versetzt. Die Reaktionsmischung wird weitere 90 Min. bei 10°C gerührt. Nach Zugabe von 500 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt, mit Sodaaflösung neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Bei der fraktionierten Destillation werden erhalten:

4750 g Vorlauf; er enthält gemäß GC-Analyse 4,5% (= 213 g = 92,6% der Theorie) Vinylidenchlorid; 532 g (= 84,3% der Theorie) 2,2-Bis-(chlorphenyl)-propan (überwiegend p,p'-Isomer) (Kp.: 160–165°C/0,8 mbar) und 84 g (= 1,4% der Theorie) 1,1-Dichlor-3-chlorphenyl-3-methyl-buten (überwiegend p,p'-Isomer) (Kp.: 115–118°C/0,3 mbar).

Beispiel 5

Die Lösung von 2 g (0,015 Mol) AlCl_3 , 462 g (3,0 Mol) Diphenyl und 106 g (1,0 Mol) o-Xylol in 450 ml Methylenchlorid wird unter Rühren mit 30 g (0,14 Mol) 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird insgesamt 20 Stunden bei 10°C gerührt, wobei nach 5 und 7 Stunden jeweils noch 2 g AlCl_3 nachträglich zugesetzt wurden. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt und nach dem Trocknen durch Destillation aufgearbeitet.

Es werden nicht umgesetztes o-Xylol und Diphenyl zurückgewonnen. Es werden 13,8 g (= 32% der Theorie) einer überwiegend aus 2-Diphenyl-2-xylyl-propan bestehenden Fraktion vom Siedebereich 210–225°C/0,2 mbar und 15 g (= 30% der Theorie) einer im wesentlichen aus 2,2-Bis-(biphenyl)-propan bestehenden Fraktion vom Siedebereich 225–250°C/0,2 mbar erhalten. Fp. des durch Umkristallisieren aus Hexan gereinigten 2,2-Bis-(biphenyl)-propan: 138–139°C.

Beispiel 6

Die Lösung von 2,8 g AlCl_3 (0,02 Mol) in 300 ml (3,0 Mol) trockenem Benzol wird bei 0°C innerhalb von 30 Min. unter Rühren und Kühlen mit 30 g (0,14 Mol) 1,1,3-Trichlor-buten-1 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 90 Min. bei 0 bis 5°C gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird die organische Phase abgetrennt und durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet.

Es werden 27 g (= 71% der Theorie) 1,1-Dichlor-3-phenyl-buten-1 (Kp.: 73–74°C/0,15 mbar) und 2,6 g (= 7,6% der Theorie) 1,1-Bisphenyl-ethan (Kp.: 87–89°C/0,1 mbar) erhalten.

Beispiel 7

Es wurde wie in Beispiel 6 beschrieben gearbeitet mit dem Unterschied, daß die Reaktionstemperatur 25°C und die Reaktionszeit 18 Stunden betrug. Der unter Normaldruck abdestillierte Vorlauf (210 g) enthält gemäß GC-Analyse 5,9% (= 13,4 g = 91% der Theorie) Vinylidenchlorid. Bei der nachfolgenden Vakuumdestillation werden 18,2 g (= 53% der Theorie) 1,1-Bisphenylethan (Kp.: 88–90°C/0,1 mbar) erhalten.

Beispiel 8

Die Lösung von 500 g Diphenylether in 300 ml Dichlormethan wird unter Rühren und Kühlen zunächst mit 5 g AlCl_3 und danach mit 30 g 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan versetzt. Nach 5stündigem Rühren werden erneut 5 g AlCl_3 hinzugefügt und das Reaktionsgemisch auf 22°C erwärmt. Nach weiteren 10 Stunden Reaktionszeit werden 200 ml Wasser zugetropft und die Phasen getrennt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Phase wird destilliert.

Es werden 33,3 g (= 61% der Theorie) 2,2-Bis-(4-phenoxyphenyl)-propan (Kp.: 225–230°C/0,6 mbar) erhalten.

Beispiel 9

Die Lösung von 154 g Biphenyl in 312 g Benzol wird bei 0°C mit 1 g AlCl_3 und 30 g 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan versetzt. Nach 5stündigem Rühren werden weitere 2 g AlCl_3 zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 10 Stunden bei 20–25°C gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird durch Destillation aufgearbeitet. Es werden neben 2,2-Diphenylpropan und 2,2-Bis-(biphenyl)-propan 13,5 g 2-Biphenyl-2-phenyl-propan (Kp.: 190–195°C/0,05 mbar) erhalten.

Beispiel 10

Die Mischung von 2400 ml Benzol, 600 ml o-Xylol und 12 g AlCl_3 wird langsam unter Rühren und Kühlen bei 9°C mit 300 g 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan versetzt. Nach 5stündigem Rühren wird die Reaktion durch Zugabe von 250 ml Wasser beendet. Die organische Phase wird durch Destillation aufgearbeitet. Zunächst werden unter Normaldruck Vinylidenchlorid, Benzol und o-Xylol abdestilliert; anschließend werden durch Vakuumdestillation 290 g unumgesetztes 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan, 33 g 2-Phenyl-2-o-xylyl-propan (Siedebereich: 130°C–134°C/0,4 mbar) und 61 g 2,2-Bis-(o-xylyl)-propan (Kp.: 158°C–160°C/0,2 mbar) erhalten.

Beispiel 11

In 2700 ml wasserfreiem o-Xylol werden bei 0°C 25 g AlCl_3 unter Rühren gelöst. Dann werden innerhalb von 15 Minuten 270 g 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan unter Rühren zugetropft; das Reaktionsgemisch wird anschließend zunächst eine Stunde bei 0°C–10°C, dann eine weitere Stunde bei 20°C gerührt. Durch Zugabe von 1000 ml Wasser wird die Reaktion beendet. Die abgetrennte organische Phase wird durch Destillation aufgearbeitet. Es werden neben Vinylidenchlorid und Xylol 305 g (= 94 % der Theorie) 2,2-Bis-(o-xylyl)-propan (Kp.: 152°C–155°C/0,15 mbar) erhalten.

Beispiel 12

- a) Die Suspension von 40 g AlCl_3 in 100 ml Dichlormethan wird unter Rühren und Kühlen bei –50°C innerhalb von 20 Min. mit der Lösung von 235 g (= 1,12 Mol) 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan in 800 g (8,7 Mol) Toluol versetzt. Nach 40minütigem Rühren bei –50°C wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Nach dem Auswaschen und Trocknen der organischen Phase wird diese im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und überschüssigem Toluol befreit. Es werden 299 g Rohprodukt erhalten, das gemäß GC-Analyse 82 % (= 245 g = 82,5 % der Theorie) 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-p-tolyl-butan enthält. Durch Destillation des Rohproduktes wird die reine Verbindung (Kp.: 89°C/0,04 mbar) erhalten.
- b) Verwendung des 1,1,1-Trichlor-3-methyl-3-p-tolylbutan zur Herstellung von 1-[4-Fluor-3-phenoxyphenyl]-4-methyl-4-p-tolyl-pentan.
 - a) Das Rohprodukt aus Stufe a) wird mit einer Lösung von 300 g Natriumhydroxid in 240 ml Wasser unter Zugabe von 3 g Tetrabutylammoniumbromid durch kräftiges Rühren vermischt und 20 Stunden unter Rühren auf 100°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit Dichlormethan extrahiert; die vereinigten Extrakte werden mit verdünnter Salzsäure gewaschen und nach dem Trocknen durch Destillation aufgearbeitet. Es werden 140 g (= 78,8 % der Theorie) 1-Chlor-3-methyl-3-p-tolyl-butan (Kp.: 114–115°C/20 mbar) erhalten.
 - β) Die Lösung von 96,5 g (0,5 Mol) 1-Chlor-3-methyl-3-p-tolyl-butan in 500 ml absolutem Methanol wird nach Zugabe von 90 g aktiviertem Zinkstaub 72 Stunden unter Rühren auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Rotationsverdampfer eingeeengt; der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure und Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird durch Destillation aufgearbeitet; es werden 66 g (= 83 % der Theorie) 3-Methyl-3-p-tolyl-butan (Kp.: 90–92°C/22 mbar) erhalten.
 - γ) Die Lösung von 32 g (0,2 Mol) 3-Methyl-3-p-tolyl-butan in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei –70°C mit der Lösung von 0,2 Mol Butyllithium in Hexan und anschließend bei –30°C mit der Lösung von 43,2 g (0,2 Mol) 4-Fluor-3-phenoxy-benzaldehyd in 100 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt und durch Destillation aufgearbeitet. Es werden 72 g Rohprodukt erhalten, das gemäß GC-MS-Analyse im wesentlichen aus 1-[4-Fluor-3-phenoxy-phenyl]-3-methyl-3-p-tolyl-pent-2-in-1-ol besteht (Nebenprodukt: [4-Fluor-3-phenoxy-phenyl]-[3-methyl-3-p-tolyl-butan-1-yl]-keton).
 - δ) Das Rohprodukt wird in 2000 ml Methanol gelöst und die Lösung nach Zusatz von 7 g Pd-C (5 %) bei 80°C und einem Wasserstoff-Druck von 40 bar in einem Rührautoklaven hydriert. Nach dem Abtrennen des Pd-Katalysators und Einengen der Reaktionslösung im Rotationsverdampfer werden 69 g eines Rohproduktes erhalten, das gemäß GC-MS-Analyse 93 % (= 64,2 g = 88,6 % der Theorie) 1-[4-Fluor-3-phenoxy-phenyl]-4-methyl-4-p-tolyl-pentan (n_D^{20} : 1,5629) enthält.

Beispiel 13

- a) Die Suspension von 66,5 g (0,5 Mol) AlCl_3 in 100 ml Dichlormethan wird bei 0°C mit der Mischung von 61 g (0,5 Mol) Phenetol und 105 g (0,5 Mol) 1,1,1,3-Tetrachlor-3-methyl-butan langsam unter Rühren versetzt. Nach 4stündigem Rühren wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung mit 1000 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird mehrfach mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten Extrakte nach dem Trocknen durch Destillation aufgearbeitet. Es werden neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial 30 g (= 20 % der Theorie) 1,1,1-Trichlor-3-p-ethoxyphenyl-3-methyl-butan (Kp.: 145°C–150°C/0,1 mbar) erhalten.
- b) Verwendung des 1,1,1-Trichlor-3-p-ethoxyphenyl-3-methyl-butan zur Herstellung von 1-[4-Fluor-3-phenoxy-phenyl]-4-[p-ethoxyphenyl]-4-methyl-pentan.
 - a) Die Mischung aus dem in Stufe a) erhaltenen 1,1,1-Trichlor-3-p-ethoxyphenyl-3-methyl-butan, 25 g Kalium-tert.-butylat und 200 ml Dimethylformamid wird unter Rühren 12 Stunden auf 85°C erwärmt. Anschließend werden tert. Butanol und Dimethylformamid durch Vakuumdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der Rückstand wird in Wasser und Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase abgetrennt. Durch Vakuumdestillation der organischen Phase werden 20 g (= 89 % der Theorie) 1-Chlor-3-ethoxyphenyl-3-methyl-butan (Kp.: 98°C–100°C/0,07 mbar) erhalten.
 - β) Die Suspension von 20 g aktiviertem Zinkpulver in 120 ml Methanol wird mit den 20 g 1-Chlor-3-ethoxyphenyl-3-methyl-butan versetzt. Die Mischung wird unter Rühren 24 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Anschließend wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Salzsäure und Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase abgetrennt. Die Destillation der organischen Phase liefert 14 g (= 83 % der Theorie) 3-[p-Ethoxyphenyl]-3-methyl-butan-1 (Kp.: 71°C–73°C/0,01 mbar).

- y) 1,9 g (0,01 Mol) 3-[p-Ethoxyphenyl]-3-methyl-butin-1 in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran wird bei -30°C unter Rühren mit 0,01 Mol einer Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 3stündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch mit der Lösung von 2,2 g (0,01 Mol) 4-Fluor-3-phenoxy-benzaldehyd in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 5stündigem Rühren bei dieser Temperatur mit Wasser und Dichlormethan (je 100 ml) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum eingeeengt. Es werden 3,6 g Rohprodukt erhalten, das gemäß GC-MS-Analyse 85 % 1-[4-Fluor-3-phenoxy-phenyl]-4-[p-ethoxyphenyl]-4-methylpent-1-in-ol-1 (neben 7 % des entsprechenden Ketons) enthält. Das Rohprodukt wird unter den im Beispiel 8 d) beschriebenen Bedingungen katalytisch hydriert. Es werden 3 g 1-[4-Fluor-3-phenoxy-phenyl]-4-[p-ethoxyphenyl]-4-methyl-pentan (gemäß GC-MS-Analyse 89%ig = 2,7 g = 69 % der Theorie) erhalten. Die Verbindung wird durch Chromatographie an Kieselgel rein erhalten (n_D^{20} : 1,5580).