

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 000 567
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100475.9

(22) Anmeldetag: 21.07.78

(51) Int. Cl.²: **C 07 C 49/48, C 07 C 49/54,
C 07 C 45/00, C 07 C 175/00
// C08L23/06**

(30) Priorität: 29.07.77 DE 2734239

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/03

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LU NL

(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

(72) Erfinder: Roos, Ernst, Dr.
Am Geus Garten 6
D-5068 Odenthal. (DE)

(72) Erfinder: Hugl, Erika, Dr.
Elisabeth-Langgaesser-Strasse 19
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von 2,6-Di-tert.-alkyl-4-alkyliden-2,5-cyclohexadien-onen.

(57) Bis-(3,5-di-tert.-alkyl-4-hydroxy-benzyl)- sulfide werden mit basischen Verbindungen von Schwermetallen in der zweiwertigen Oxydationsstufe, bevorzugt zweiwertigen Blei- und Quecksilberverbindungen bei erhöhter Temperatur in inerten Lösungsmitteln zu 2,6-Di-tert.-alkyl-4-alkyliden-2,5-cyclohexadienonen umgesetzt.

EP 0 000 567 A1

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

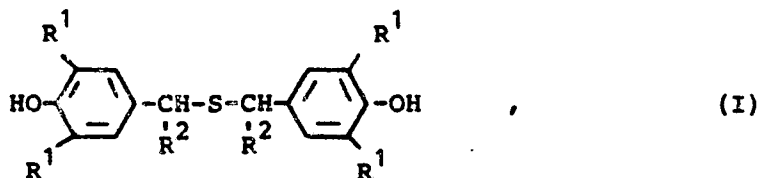
5090 Leverkusen, Bayerwerk
Mn/Ha-lz

Verfahren zur Herstellung von 2,6-Di-tert.-alkyl-4-alkyliden-
2,5-cyclohexadien-onen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
2,6-Di-tert.-alkyl-4-alkyliden-2,5-cyclohexadien-onen (Chinon-
methide).

2,6-Di-tert.-alkyl-4-alkyliden-2,5-cyclohexadien-one sind be-
5 kannt und können in einem mehrstufigen Verfahren durch Oxi-
dation aus 2,4,6-Trialkylphenolen hergestellt worden (US-PS
3 923 767).

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von 2,6-Di-tert.-alkyl-
4-alkyliden-2,5-cyclohexadien-onen gefunden, bei dem man Bis-
10 (3,5-di-tert.-alkyl-4-hydroxy-benzyl)-sulfide der Formel



worin

R^1 tertiäres Alkyl und

R^2 Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl,

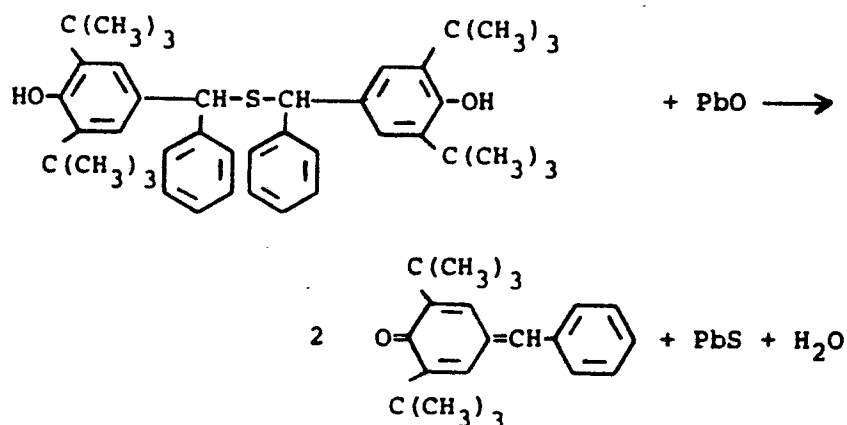
15 Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl oder Aryl,

bedeutet,

- 2 -

mit basischen Verbindungen von Schwermetallen in der zweiwertigen Oxidationsstufe bei erhöhter Temperatur in inerten Lösungsmitteln umgesetzt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch die folgende Reaktionsgleichung erläutert werden:



10 Als tertiäre Alkylreste (R^1) für das erfindungsgemäße Verfahren seien Kohlenwasserstoffreste genannt, die die benachbarte Hydroxylgruppe behindern. Vorzugsweise seien Kohlenwasserstoffreste, wie tert.-Butyl, tert.-Pentyl, tert.-Hexyl, tert.-Heptyl, tert.-Octyl, insbesondere tert.-Butyl, genannt.

15 Als Alkyl (R^2) seien geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen genannt. Beispielhaft seien die folgenden Reste genannt: Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Isohexyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Dodecyl, Isododecyl.

- 3 -

- Als Cycloalkyl (R^2) kommen besonders gegebenenfalls durch
nieder-Alkyl substituierte fünfgliedrige und sechsgliedrige Kohlenwasserstoffringe in Frage. Beispielsweise seien genannt: Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl.
- 5 Als Cycloalkenyl (R^2) kommen besonders gegebenenfalls durch nieder-Alkyl substituierte fünfgliedrige und sechsgliedrige ungesättigte Kohlenwasserstoffringe in Frage. Beispielsweise seien genannt: Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Methylcyclohexenyl.
- 10 Die Aralkylreste (R^2) können in ihrem aliphatischen Teil 1 bis 4 Kohlenstoffatome haben und in ihrem aromatischen Teil einen gegebenenfalls durch Chloratome oder Methylgruppen substituierten Rest aus der Benzolreihe, wie Phenyl, darstellen. Beispielsweise seien
15 der Benzylrest und der gegebenenfalls durch Chloratome oder Methylgruppen substituierte Benzylrest genannt.
- Arylreste (R^2) können carbocyclische Reste aus der Benzolreihe sein, die gegebenenfalls durch Halogen nieder-Alkyl oder Phenyl substituiert sein können. Als Halogensubstituenten seien beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Jod
20 genannt. Als Alkylsubstituenten der Arylreste seien beispielsweise Methyl, Äthyl, Isopropyl oder tert.-Butyl genannt. Beispielsweise seien als Arylreste gegebenenfalls substituierte Phenylreste oder Diphenylreste genannt.
- 25 Die Bis-(3,5-di-tert.-alkyl-4-hydroxy-benzyl)-sulfide (I) sind bekannt und können durch Umsetzung von Phenolen und Aldehyden und Alkalisulfiden hergestellt werden (DT-OS 2 363 464).

Beispielhaft seien die folgenden Ausgangsverbindungen (II) genannt:

- Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -isopropyl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -tert.-butyl)-benzyl-sulfid
 5 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -cyclohexen- Δ^3 -yl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -cyclohexyl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -phenyl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -p-diphenyl)-benzyl-sulfid
 10 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -o-chlor-phenyl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -m-chlor-phenyl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -p-chlor-phenyl)-benzyl-sulfid
 15 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -o,p-dichlor-phenyl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -o,o-dichlor-phenyl)-benzyl-sulfid
 20 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -o-tolyl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -m-tolyl)-benzyl-sulfid
 Bis- β ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -p-tolyl)-benzyl-sulfid

Basische Verbindungen von Schwermetallen in der zweiwertigen Oxidationsstufe für das erfindungsgemäße Verfahren können im allgemeinen solche des Bleies und des Quecksilbers, 25 bevorzugt solche des Bleies, sein.

Basische Verbindungen können beispielsweise die Oxide, die Hydroxide oder die Carbonate sein.

- Beispielhaft seien die folgenden Verbindungen genannt:
 30 Blei-(II)-oxid, Blei-(II,IV)-oxid (Mennige), Blei-(II)-carbonat, basisches Bleicarbonat ($2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ = Bleiweiß)
 Bleioxid-carbonate vom Typ $3\text{PbO} \cdot 5\text{PbCO}_3$, $\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$ und $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$, basisches Bleiacetat und Quecksilber-(II)-oxid.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von basischem Bleicarbonat.

Die erfindungsgemäß eingesetzten basischen Verbindungen von Schwermetallen können in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf das Bis-(3,5-di-tert.-alkyl-4-hydroxy-benzyl)-sulfid eingesetzt werden. Selbstverständlich können die Schwermetall-Verbindungen auch in geringerer als der stöchiometrischen Menge eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Überschuß der Schwermetall-Verbindungen von etwa 100 bis 110 Mol-%, bezogen auf das Bis-(3,5-di-tert.-alkyl-4-hydroxy-benzyl)sulfid, eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Temperaturbereich von etwa 50 bis etwa 200°C, vorzugsweise im Temperaturbereich von etwa 100 bis etwa 150°C, durchgeführt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl bei Normaldruck als auch bei Unterdruck oder Überdruck durchgeführt werden. Die Einstellung eines bestimmten Druckes ist nicht wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren. Zur Einhaltung einer bestimmten Reaktionstemperatur kann gegebenenfalls bei Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln bei Unterdruck oder bei Verwendung von niedrig siedenden Lösungsmitteln bei Überdruck gearbeitet werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Normaldruck durchgeführt.
- Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem Lösungsmittel durchgeführt, das unter den erfindungsgemäßen Bedingungen nicht verändert wird.

Das Lösungsmittel kann der Gruppe der niederen Alkohole, der Äther, der Ketone, der Säureamide oder der Kohlenwasserstoffe angehören.

Niedere Alkohole für das erfindungsgemäße Verfahren können einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest (C_1-C_4) haben. Beispielsweise seien Methanol, Äthanol, Isopropanol oder die verschiedenen isomeren Butanole genannt.

- 5 Äther für das erfindungsgemäße Verfahren können offenkettige oder cyclische Äther sein. Beispielsweise seien Dioxan, Tetrahydrofuran, Äthylenglykolmono- oder -dialkyläther genannt.

- Die Ketone für das erfindungsgemäße Verfahren können aliphatische (C_1-C_4) oder aromatische Reste (Phenyl) tragen. Beispielsweise seien Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon oder Acetophenon genannt.
- 10

- Säureamide für das erfindungsgemäße Verfahren können am Stickstoffatom unsubstituiert oder durch niedere Alkylreste, beispielsweise Methyl, substituiert sein. Beispielsweise seien Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid genannt.
- 15

- Die Kohlenwasserstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren können der aliphatischen oder der aromatischen Reihe angehören und gegebenenfalls durch Halogen, beispielsweise Chlor oder niedere Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, substituiert sein. Beispielsweise seien Benzinfraktionen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cyclohexan, Benzol, Chlorbenzol, Toluol oder Xylol genannt.
- 20

- In einer bevorzugten Reaktionsweise können Lösungsmittel, die nicht mit Wasser mischbar sind und mit denen eine azeotrope Destillation des bei dem Verfahren entstehenden Reaktionswassers möglich ist, eingesetzt werden. Diese Art der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren läßt den Fortgang und den Endpunkt der Umsetzung anhand der abgegebenen Wassermenge erkennen. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind beispielsweise Benzol, Chlorbenzol, Toluol oder Xylol.
- 25
- 30

erforderliche Menge des Reaktionsgemisches in Xylol
beim Siedepunkt des Lösungsmittels nachfolgend zu.

Es kann das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt
durchgeführt werden.

Das als Ausgangsverbindung verwendete Alkyl-4-hydroxy-benzyl)-collidin, das Lösungsmittel und die
erforderliche Menge der basischen Schwermetall-Verbindung
in der zweiwertigen Oxidationsstufe werden in einem Reaktions-
gefäß vorgelegt, das mit einem Rührer, einem Thermometer, einem
Rückflußkühler und gegebenenfalls einem Wasserabscheider
versehene ist.

Dann wird das Reaktionsgemisch unter Rühren von 2 bis 10
Stunden bei der Reaktions Temperatur gehalten. In einem der
vorzuziehenden Verfahrensweg wird die Reaktionsmischung bei
Verwendung von Xylol als Lösungsmittel solange auf die
Siedetemperatur des Xylois erhitzt, bis die Wasserabschei-
dung beendet ist. Hierfür wird ein Reaktionsgefäß mit Was-
serabscheider benötigt. Die organische Reaktionsmischung wird
dann von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert und

das erfindungsgemäß dargestellte Chinonmethid nach einer
einen Methoden gewonnen. Solche üblichen Methoden sind z.B.
das Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und die Gewinnung
des Endproduktes als Kristallmasse oder als destilliertes
Öl oder die Eingangung der Reaktionslösung und die Kristall-
isation des Endproduktes aus der eingedampften Lösung, oder
direkte Weiterverwendung der Reaktionslösung des Endpro-
duktes. Die Umsetzung und die Aufarbeitung nach dem erfindungs-
gemäßen Verfahren können gegebenenfalls auch ohne Reak-
tes, z.B. unter Stickstoff, vorgenommen werden. Die Aus-
beute ist abhängig von der Stabilität der eingesetzten Aus-
gangsverbindung.



Es ist bekannt, daß die als Ausgangsverbindungen eingesetzt Bis-(3,5-di-tert.-alkyl-4-hydroxy-benzyl)sulfide mit Alkal hydroxyden 2,6-Di-tert.-alkyl-4-alkenyl-phenole ergeben (DT-OS 2 363 464). Es ist daher überraschend, daß unter
5 den erfindungsgemäß basischen Bedingungen Chinon-methide entstehen.

Vorteilhafterweise können die Chinonmethide nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einfacher Weise mit großen Ausbeuten in einem Reaktionsschritt hergestellt werden.

10 Beispielsweise lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Chinonmethide der Formel



worin

R^1 tertiäres Alkyl und
15 R^2 Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl oder Aryl

bedeutet,
herstellen.

Die Chinon-methide können als Additive bei der Äthylen-
20 Polymerisation eingesetzt werden und bewirken eine verbesserte Transparenz des hergestellten Polyäthylens (US-PS 3 923 767).

Beispiel 1

Herstellung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-isobutyliden-2,5-cyclohexadien-on:

277 g (0,5 Mol) Bis- Δ^3 ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -isopropyl)-benzyl Δ^3 -sulfid, 1000 ml Xylol und 200 g basisches Bleicarbonat werden 5 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, wobei sich 10 ml Wasser abscheiden. Die gelbe Xylollösung wird von den anorganischen Bestandteilen abfiltriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Erkalten zu einer gelben Kristallmasse.

Ausbeute: 251 g; entspr. 96,5 % der theoretischen Ausbeute, gelbe Kristalle, Fp. 62 bis 64°C, Kp 0,05 mbar/112°C.

15 Beispiel 2

Herstellung von 2,6-Di-tert.-butyl-4-cyclohexen- Δ^3 -yl-methyliden-2,5-cyclohexadien-on:

252 g (0,4 Mol) Bis- Δ^3 ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -cyclohexen- Δ^3 -yl)-benzyl Δ^3 -sulfid, 1000 ml Xylol und 300 g basisches Bleicarbonat werden 12 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, wobei sich 8 ml Wasser abscheiden. Nach Abfiltrieren der anorganischen Bestandteile wird die gelbe Xylollösung im Vakuum zur Trockene eingedampft. Als Rückstand bleibt ein viskoses, rotbraunes Öl zurück.

25 Ausbeute: 207 g; entspr. 86,7 % der Theorie, Kp 0,05 mbar/145°C.

Herstellung von 2,5-Di-tert.-butyl-4-benzyliden-2,5-cyclohexadien-on:

10 g (0,1 Mol) Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -phenyl)-acetophenon-methid. 1000 ml Xylol und 190 g basisches Bleicarbonat werden 10 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, wobei sich 10 ml Wasser abscheiden. Nach Abfiltrieren der bleibenden Bestandteile wird das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Erkalten zu einer gelben Kristallmasse.

Erhalten 271 g = 51,5 % der Theorie

gelbe Kristalle Fp. 71 bis 75°C

n_D^{20} 1,462/147°C

Herstellung

Herstellung einer Lösung von 2,5-Di-tert.-butyl-4-methyliden-2,5-cyclohexadien-on:

10 g (0,1 Mol) Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-acetophenon-methid. 1000 ml Xylol und 60 g basisches Bleicarbonat werden 6 Stunden am Wasserabscheider gekocht, wobei sich 10 ml Wasser abgeschieden. Nach Abfiltrieren von den bleibenden Bestandteilen erhält man eine gelbe Xylollösung von 2,5-Di-tert.-butyl-4-methyliden-2,5-cyclohexadien-on-methid.

Die dargestellte 4-Methyliden-Verbindung ist nur in verdünnter Lösung stabil und wird durch Bestrahlung mit UV-Spektrumsbereich 2,13, 4,38 und 6,10 μ zerstört.



Beispiele 5-15

Die Beispiele 5 bis 15 werden nach der Arbeitsvorschrift des Beispiels 1 in Gegenwart von basischem Bleicarbonat durchgeführt. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 1
5 angeführt.

Tabelle 1

Le A 18 156

Bei- spiel- Nr.	Ausgangsprodukt	Endprodukt	Aus- beute [g]	Eigenschaften des End- produkts
5	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -tert.-butyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-(8,8-dimethyl)- propyliden-2,5-cyclohexadien-on	81	gelbe Kristalle Fp. 40-42°C
6	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -cyclohexyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-cyclohexyl-methy- liden-2,5-cyclohexadien-on	83	gelbe Kristalle Fp. 42-44°C
7	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -p-diphenyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-p-diphenyl-methy- liden-2,5-cyclohexadien-on	89	gelbe Kristalle Fp. 135-137°C
8	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -o-chlor-phenyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-o-chlor-phenyl- methyliden-2,5-cyclohexadien-on	91	gelbe Kristalle Fp. 109-111°C
9	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -m-chlor-phenyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-m-chlor-phenyl- methyliden-2,5-cyclohexadien-on	97	zähes, ro- tes Öl Kp. 150°C/ 0,1 mbar
10	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -p-chlor-phenyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-p-chlor-phenyl- methyliden-2,5-cyclohexadien-on	96,5	gelbe Kristalle Fp. 132-134°C
11	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -o,p-dichlor-phenyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-o,p-dichlor-phenyl- methyliden-2,5-cyclohexadien-on	83	gelbe Kristalle Fp. 163-165°C
12	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -o,o-dichlor-phenyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-o,o-dichlor-phe- nyl-methyliden-2,5-cyclohexadien-on	92	gelbe Kristalle Fp. 112-114°C
13	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -o-tolyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-o-tolyl-methyl- iden-2,5-cyclohexadien-on	90	gelbe Kristalle Fp. 99-102°C
14	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -m-tolyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-m-tolyl-methyl- iden-2,5-cyclohexadien-on	98	gelbe Kristalle Fp. 55- 57°C
15	Bis-[3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy- (α -p-tolyl)-benzyl]-sulfid	2,6-Di-tert.-butyl-4-p-tolyl-methyl- iden-2,5-cyclohexadien-on	91	gelbe Kristalle Fp. 143°C

0000567

BAD ORIGINAL

Beispiel 16

- 55,4 g (0,1 Mol) Bis- Δ^3 ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -isopropyl)-benzyl Δ^3 -sulfid, 300 ml Xylol und 40 g Blei-II-oxid werden 10 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, wobei etwa 2 ml Wasser abgeschieden werden. Die Xylollösung wird von den organischen Bestandteilen abfiltriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Erkalten zu einer gelben Kristallmasse.
- Ausbeute: 22,8 g = 44 % der Theorie,
10 gelbe Kristalle, Fp. 62°C.

Beispiel 17

- 63 g (0,1 Mol) Bis- Δ^3 ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -cyclohexen- Δ^3 -yl-benzyl Δ^3 -sulfid, 300 ml Xylol und 67 g (0,3 Mol) Blei-II-oxid wurden 25 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, wobei sich etwa 2 ml Wasser abscheiden. Nach 15 Filtrieren und Eindampfen bleibt ein Öl zurück.
- Ausbeute: 44 g = 74 % der Theorie,
viskoses braunes Öl, Kp. 0,05 mbar/140-150°C.

Beispiel 18

- 20 63 g (0,1 Mol) Bis- Δ^3 ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -cyclohexen- Δ^3 -yl-benzyl Δ^3 -sulfid, 300 ml Dioxan und 67 g (0,3 Mol) Blei-II-oxid werden 25 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Eindampfen bleibt ein Öl zurück.
- Ausbeute: 21 g = 36,5 % der Theorie,
25 viskoses braunes Öl, Kp. 0,06 mbar/138-148°C.

Beispiel 19

62,3 g (0,1 Mol) Bis- Δ^3 ,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-(α -phenyl)-benzyl Δ^3 -sulfid, 300 ml Xylol und 67 g (0,3 Mol) Blei-

II-oxid werden 10 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, wobei etwa 2 ml Wasser abgeschieden werden. Nach Filtrieren und Eindampfen kristallisiert der Rückstand durch.

Ausbeute: 41 g = 70 % der Theorie,
5 gelbe Kristalle, Fp. 73-75°C.

Beispiel 20

Man arbeitet wie in Beispiel 19, verwendet jedoch 65 g Quecksilber-II-oxid anstatt Blei-II-oxid.

Ausbeute: 41 g = 70 % der Theorie,
10 gelbe Kristalle, Fp. 73-75°C.

Beispiel 21

Wenn man in Beispiel 3 anstelle eines Wasserabscheiders einen normalen Rückflußkühler verwendet, erhält man unter sonst gleichen Bedingungen ein rotes Öl, welches erst nach
15 längerem Stehen erstarrt. Nach Destillation bei Kp. 0,09/140-150°C erhält man daraus das gleiche Produkt in einer Ausbeute von 72 % der Theorie.

Beispiel 22

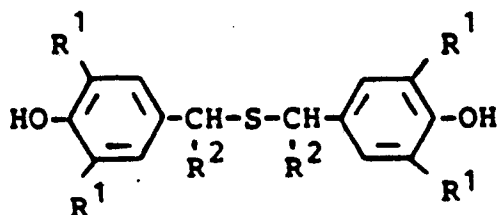
Es wird wie im Beispiel 3 verfahren, jedoch wird anstelle
20 von Xylol Toluol als Lösungsmittel eingesetzt. Es wird solange zum Sieden erhitzt, bis sich 10 ml Wasser abgeschieden haben. Gleiche Ausbeute wie im Beispiel 3.

Beispiel 23

Es wird wie im Beispiel 3 verfahren, jedoch wird anstelle
25 von Xylol Benzol als Lösungsmittel eingesetzt. Es wird solange zum Sieden erhitzt, bis sich 10 ml Wasser abgeschieden haben. Gleiche Ausbeute wie im Beispiel 3.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von 2,6-Di-tert.-alkyl-4-alkyliden-2,5-cyclohexadien-onen, dadurch gekennzeichnet, daß man Bis-(3,5-di-tert.-alkyl-4-hydroxybenzyl)-sulfide der Formel



worin

- R¹ tertiäres Alkyl und
 R² Wasserstoff, ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aralkyl oder Aryl
 bedeutet,

mit basischen Verbindungen von Schwermetallen in der zweiwertigen Oxidationsstufe bei erhöhter Temperatur in inerten Lösungsmitteln umgesetzt.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man basische Verbindungen des zweiwertigen Bleis verwendet.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man basisches Bleicarbonat verwendet.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man basische Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers verwendet.

- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß man die basischen Verbindungen von Schwermetallen
in der zweiwertigen Stufe im Überschuß einsetzt.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Umsetzung im Temperaturbereich von etwa 50
bis etwa 200°C durchführt.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Umsetzung in siedendem Xylol unter gleich-
zeitiger Entfernung des bei der Umsetzung entstehenden
Wassers durch azeotrope Destillation durchführt.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0475

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 3 923 767</u> (Y.E. KELLUM) * Beispiel 2 * --	1	C 07 C 49/48 C 07 C 49/54 C 07 C 45/00 C 07 C 175/00// C 08 L 23/06
D	<u>DE - A - 2 363 464</u> (BAYER) * Seite 3 * --	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 86 (1977) Columbus OHIO "Synth. Commun". 1976,6 (4), seiten 305-8. * Seite 43235y "A convenient pre- paration of 4-alkylidene-2,5 cyclohexadien-1-ones" * ----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²) C 07 C 49/48 C 07 C 49/54 C 07 C 45/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	06-11-1978	BONNEVALLE	