

З. Н. ВЕРХОВСКАЯ

ДИФЕНИЛОЛПРОПАН

под редакцией

докт. хим. наук И. В. КАЛЕЧИЦА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» МОСКВА 1971

Верховская З. Н. **Дифенилолпропан**. Книга посвящена дифенилолпропану, который является исходным сырьем для получения эпоксидных полимеров и поликарбонатов, а также других ценных продуктов, нашедших самое различное применение в промышленности.

В книге описаны свойства дифенилолпропана, способы его получения, основанные на конденсации фенола с ацетоном в присутствии различных конденсирующих агентов (сильные минеральные кислоты и ионообменные смолы), используемые в настоящее время в промышленности в СССР и за рубежом, и результаты исследований по изысканию новых способов получения дифенилолпропана. В связи с тем, что в ряде производств к дифенилолпропану как к сырью предъявляются весьма высокие требования, в книгу включены главы, посвященные способам очистки дифенилолпропана и получению высококачественного продукта, а также методам его анализа.

Книга может представить интерес для научных и инженерно-технических работников, занимающихся производством дифенилолпропана и продуктов на его основе, вопросами ионообменного катализа и т. д.

196 стр., 29 рис., 640 библиогр. ссылок.

3-14-9

117-70

ВЕРХОВСКАЯ

ДИФЕНИЛОЛПРОПАН

Издательство «Химия», М., 1971 г.

196 с.

Редактор Н. И. Урывалова

Технический редактор В. М. Скитина

Художник М. Ф. Ольшевский

Корректоры В. П. Титова, М. С. Хрипунова

Т-15170.

Подписано к печати 10/IX 1971 г.

Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Печ. л. 12,25. Уч.-изд. л. 13,59.

Тираж 2000 экз. Типогр. бум. № 1. Тем. план 1970 г. № 117.

Цена 72 коп.

Зак. 717.

Типография № 11 Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР. Москва, 88, Угрешская, 12.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава I. Свойства и применение дифенилолпропана	7
Физические свойства дифенилолпропана	7
Химические свойства дифенилолпропана	8
Применение дифенилолпропана и его производных	50
Литература	56
Глава II. Различные способы синтеза дифенилолпропана	63
Конденсация фенола с ацетоном	63
Катализаторы	63
Промоторы	65
Параметры процесса	67
Состав побочных продуктов	69
Механизм и кинетика реакции	75
Другие способы синтеза дифенилолпропана	94
Литература	104
Глава III. Конденсация фенола с ацетоном в присутствии серной кислоты	108
Условия процесса	108
Выделение дифенилолпропана из реакционной массы и его очистка	111
Способы снижения расхода серной кислоты	114
Промышленная схема процесса	116
Литература	118
Глава IV. Конденсация фенола с ацетоном в присутствии соляной кислоты или хлористого водорода	120
Условия процесса	120
Выделение дифенилолпропана из реакционной массы	126
Промышленные схемы процесса	136
Литература	140
Глава V. Конденсация фенола с ацетоном на ионообменных смолах	142
Строение и свойства нонитов	142
Конденсация фенола с ацетоном на ионитах	146
Активность различных нонитов	146
Технологические схемы процесса	155
Литература	158

Глава VI. Очистка дифенилолпропана и переработка	
побочных продуктов	160
Методы очистки дифенилолпропана-сырца	161
Образование кристаллических аддуктов дифенилолпропана с раз- личными веществами	161
Щелочно-кислотное переосаждение дифенилолпропана-сырца	164
Экстракция примесей органическими растворителями	166
Перекристаллизация дифенилолпропана из растворителей	168
Способы переработки побочных продуктов	176
Превращение побочных продуктов в дифенилолпропан	176
Разложение побочных продуктов	180
<i>Литература</i>	181
Глава VII. Методы анализа дифенилолпропана	181
Хроматографические методы определения примесей	181
Методики анализа	181
Приготовление чистых компонентов	190
Другие методы анализа дифенилолпропана	194
<i>Литература</i>	195

ВВЕДЕНИЕ*

2,2-Бис-(4'-оксифенил)-пропан, или диоксидифенилпропан, часто называют более коротко — бис-фенолом А, причем буква «А» указывает на исходный кетон, применяющийся для его приготовления (ацетон). В немецкую специальную литературу вошло название «диан», которое произошло от совмещения первого и последнего слогов слова «диоксидифенилпропан»; в СССР и Франции его обычно называют дифенилолпропаном.

Впервые дифенилолпропан был синтезирован русским ученым А. П. Дианиным конденсацией фенола с ацетоном в присутствии кислотного катализатора¹. В промышленности дифенилолпропан начала выпускать в 1923 г. германская фирма Kurt Albert; он использовался для получения синтетических лаковых смол «альбертолей» и «дюрюфенов»². Однако значительный рост его производства относится только к 50-м годам, когда большое распространение в различных областях промышленности получили эпоксидные полимеры, сырьем для синтеза которых явились дифенилолпропан и эпихлоргидрин. С тех пор дифенилолпропан находит все более широкое применение в химической промышленности в качестве сырья для производства ряда ценнейших химических продуктов³⁻¹³. В ближайшие годы производство его должно значительно возрасти; это видно из следующих данных (в тыс. *т* в год):

США ³¹	
1969 г.	72,6
1973 г.	100,0
Западная Европа ³¹	
1970 г.	81,0
1975 г.	110,0
Япония ³²	
1969 г.	18,4
1970 г.	22,3
1971 г.	26,1
1972 г.	31,0
1974 г.	41,0

* Литературные ссылки к Введению совпадают с приведенными к гл. I (стр. 56).

Мощности различных фирм США по данному продукту к началу 1969 г. составляли¹⁴ (в тыс. т):

Dow Chemical (Мидленд, шт. Мичиган)	26
General Electric (Вернон, шт. Индиана)	11
Monsanto (Сент-Луис, шт. Монтана)	14
Shell Chemical (Ньюстон, шт. Техас)	23
Union Carbide (Мариэтта, шт. Огайо)	11

Всего 85

Помимо самого дифенилолпропана важное применение имеет и ряд его производных (галогенпроизводные, гидрированный дифенилолпропан, оксикалированные производные и другие). Обширные возможности применения дифенилолпропана и его производных в различных отраслях промышленности вызвали огромный интерес исследователей и технологов к разработке экономичных способов его производства и методов очистки для получения продукта высокой чистоты. Последнее обстоятельство связано с тем, что в ряде производств, например в синтезе поликарбонатов, к дифенилолпропану как к сырью предъявляются весьма высокие требования.

В настоящее время всеобщее распространение в промышленности различных стран получил способ производства дифенилолпропана путем конденсации фенола с ацетоном в присутствии кислотных катализаторов (хлористый водород, соляная и серная кислоты). Однако большим недостатком этих способов является высокая агрессивность сред, что особенно относится к использованию хлористого водорода; отсюда проистекает трудность подбора соответствующего коррозионностойкого материала для изготовления аппаратуры и трубопроводов. Поэтому в течение ряда лет привлекают внимание «бескислотные» способы получения продукта. Так, в СССР разработан способ получения дифенилолпропана конденсацией фенола с ацетоном в присутствии ионообменной смолы как катализатора.

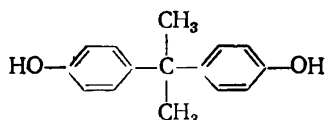
Несмотря на важность дифенилолпропана, сведения о его свойствах, способах получения и очистки, о синтезе различных продуктов на его основе можно почерпнуть только из патентных описаний, которые появились в большом количестве, начиная с 20-х годов. Однако данные, приведенные в патентах и других сообщениях, подчас противоречивы.

Целью настоящей книги было систематизировать и обобщить накопленный в литературе материал, описать свойства этого важного соединения, а также сопоставить известные способы его получения. Автор надеется, что его труд окажет помощь в решении важных задач совершенствования методов производства дифенилолпропана и расширения областей его применения.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

Дифенилолпропан представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Его эмпирическая формула $C_{15}H_{16}O_2$ (мол. вес 228,29). Структурная формула такова:



Некоторые константы дифенилолпропана приведены ниже:

Плотность при 160 °С, $г/см^3$	1,2
Насыпная плотность, $г/см^3$	0,43
Температура, °С	
плавления ¹⁵	157
кипения ¹⁵	224,2
	(при 5 мм рт. ст.)
Теплота, ккал/моль	
сгорания ¹³	1877,1
	1868,2 (по данным ¹⁴)
образования ¹⁶	88,2

ИК-Спектр дифенилолпропана^{18, 20} (рис. 1 и 2) имеет полосу в области 3300 см^{-1} , которую следует отнести к валентным колебаниям ОН-групп, полосы $1600\text{—}1500\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний связей $C=C$ ароматических колец, дублеты полос в области 1600 , $1100\text{—}1000$ и $900\text{—}700\text{ см}^{-1}$, свойственные производным дифенила, а также полосу 1175 см^{-1} , характерную для изопропильной группы. В литературе^{19, 20} приводятся также и УФ-спектры (рис. 3) дифенилолпропана.

Дифенилолпропан хорошо растворим в этиловом спирте, эфире, безводной уксусной кислоте. Очень плохо он растворим в холодной воде (1 вес. ч. на 2820 вес. ч. воды), несколько лучше — в кипящей воде (1 вес. ч. на 130 вес. ч. воды)¹.

С различными неорганическими и органическими соединениями дифенилолпропан образует кристаллические продукты присоединения (аддукты)^{21–25}. Известны аддукты дифенилолпропана с фенолом²¹, изопропанолом²³, аммиаком²², аминами²⁴. Как правило, такие аддукты содержат эквивалентные количества дифенилолпропана и другого вещества. Они относительно нестабильны и могут быть раз-

рушены промыванием водой, нагреванием при атмосферном давлении или в вакууме, при продувании инертного газа и т. д.²¹⁻²⁵

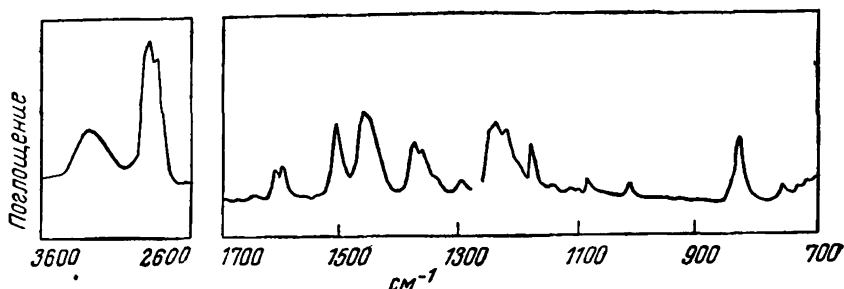


Рис. 1. ИК-Спектр дифенилолпропана³⁰.

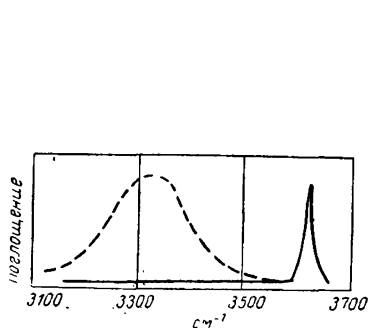


Рис. 2. Колебательный спектр дифенилолпропана¹⁸ (сплошная линия — раствор дифенилолпропана в CCl_4 , пунктир — твердый дифенилолпропан).

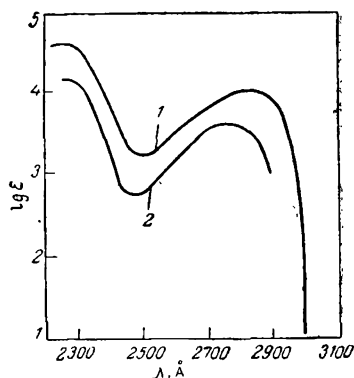


Рис. 3. УФ-Спектры дифенилолпропана:

1 — в этаноле; 2 — в этаноле, разбавленном 0,01 н. HCl .

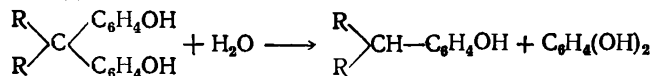
Необходимо отметить, что дифенилолпропан токсичен¹⁷. При длительном вдыхании пыле-воздушных смесей этого вещества нарушается деятельность печени, почек, а также отмечается стойкое снижение содержания гемоглобина в крови. Предельно допустимая концентрация²⁶⁻²⁸ в воздухе производственных помещений составляет 5 мг/м^3 , в водоемах $0,01 \text{ мг/л}$.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

Кислотность дифенилолпропана. Дифенилолпропан обладает слабо выраженным кислотным характером. Он хорошо растворим в водных растворах щелочей; при этом образуется соответствующее металлическое производное (например, динатриевое). При подкислении растворов подобных производных даже такими слабыми кислотами, как угольная, происходит осаждение дифенилолпропана. Кислотные свойства дифенилолпропана выражены несколько силь-

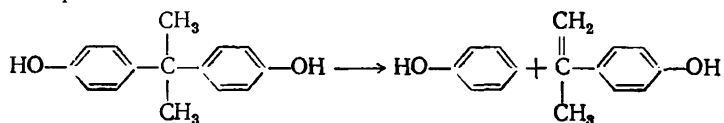
нее, чем у фенолов и алкилфенолов, что доказано потенциометрическим титрованием²⁹

Крекинг дифенилолпропана. Дианин³³ исследовал действие дымящей соляной кислоты и едкого кали (при сплавлении) на соединения ряда ди-(оксифенил)-метана, в том числе и на дифенилолпропан, и установил, что при этом они разлагаются с образованием алкилфенолов и смолообразных веществ (при сплавлении с КОН) или аморфных красящих веществ (при разложении с HCl). Автор предполагал, что разложение сначала протекает с образованием алкилфенола и диоксibenзола:

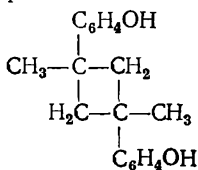


В случае распада дифенилолпропана по этой схеме должны получаться *n*-изопропилфенол и гидрохинон. Но последний, по мнению Дианина, далее реагирует с дифенилолпропаном, образуя смолы, и поэтому не может быть выделен из продуктов реакции. Выход *n*-изопропилфенола был несколько меньше половины теоретического, соответствующего вышеприведенному уравнению.

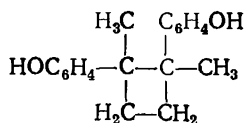
Однако Браун³⁴ установил, что при распаде соединений ряда ди-(оксифенил)-метана на 1 моль исходного вещества получается 1 моль фенола, ~0,5 моль алкилфенола и смолообразные продукты. Перегонкой дифенилолпропана при атмосферном давлении был получен дистиллят (выход ~80%), представлявший собой желтое масло, при разгонке которого в вакууме при 110 °C отгонялся фенол, а при 125 °C — фракция *n*-изопропилфенола. Остаток в колбе — густое желтое масло — при охлаждении затвердевал в стеклообразную массу. На основании этого Браун предположил, что распад дифенилолпропана сначала протекает с образованием фенола и алкилфенола:



Алкилфенол подвергается далее диспропорционированию до *n*-алкилфенола и обедненных водородом неперегоняющихся смолистых веществ. По какому пути происходит это диспропорционирование, Браун не установил, но он считал, что для дифенилолпропана первичная реакция проходит через димеризацию (или полимеризацию) *n*-изопропенилфенола с образованием насыщенного димера, строение которого отвечает формулам I или II:



I



II

Димер далее может претерпевать превращения с расщеплением кольца. Брауну не удалось выделить этот димер из продуктов термического распада дифенилолпропана, однако он был получен при нагревании дифенилолпропана с избытком концентрированной HCl при 100 °С в течение 20 ч. Образовавшийся фенол был отогнан с паром, а остаток перегоняли в вакууме при 255—256 °С (14 мм рт. ст.). После перекристаллизации из бензола, метанола или уксусной кислоты димер имел т. пл. 181 °С; мол. вес 266 (вычислено 268); 80,22% С (вычислено 80,60) и 7,75% Н (вычислено 7,41). В опытах с дифенолом, полученным из циклогексанаона и фенола, Брауну удалось выделить *n*-алкенилфенол, что подтверждает правильность предложенной им схемы распада дифенолов.

Присутствие в реакционной зоне кислотных или щелочных катализаторов снижает температуру разложения дифенилолпропана. Основными продуктами крекинга являются фенол и *n*-изопропенилфенол. При щелочном катализе побочные реакции, такие, как диспропорционирование и полимеризация алкенилфенолов, проте-

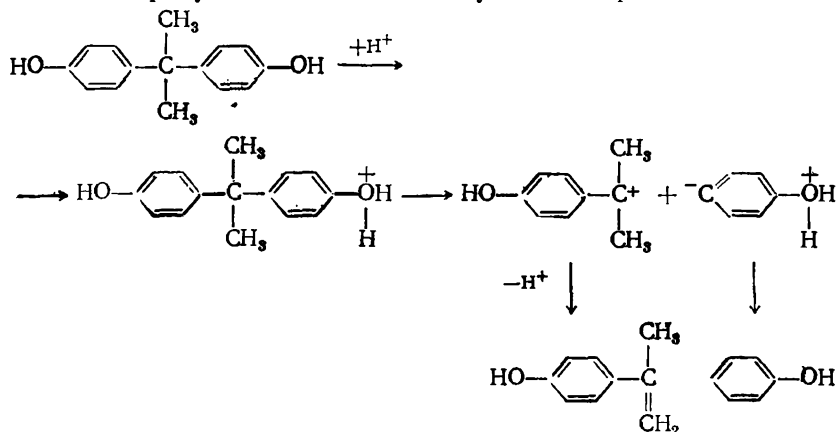
Таблица 1. Крекинг дифенилолпропана

Условия крекинга	Катализатор	Продукты	Выход <i>n</i> -изопропенилфенола, %	Литература
При перегонке при 350 °С и атмосферном давлении	—	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол, смолообразные продукты	—	[34
При сплавлении со щелочью в запаянной трубке; 100 °С; 20 ч	— Соляная кислота (конц.)	То же Фенол, димеры <i>n</i> -изопропенилфенола насыщенного характера, смолообразные продукты	— —	1 34
250 °С; 0,1 ч; проточный реактор	Твердая фосфорная кислота	Фенол, <i>n</i> -изопропенилфенол, смолообразный остаток	48	35
550 °С; ~0,03 сек; проточный реактор (раствор дифенилолпропана в смеси ацетона и бензола смешивали с водяным паром и пропускали через катализатор)	Алюмосиликатный	То же	~50	36
С одновременной отгонкой и постепенным повышением температуры от 170 до 230 °С при 10 мм рт. ст. в токе азота	NaOH, Na ₂ CO ₃ или CH ₃ COONa	Фенол, <i>n</i> -изопропенилфенол	90	37, 38
С одновременной отгонкой при 225—230 °С и 10 мм рт. ст. в токе азота	NaOH	То же	78,9	39

кают в меньшей степени, чем при кислотном, поэтому в присутствии щелочей алкенилфенолы получают с хорошим выходом (табл. 1).

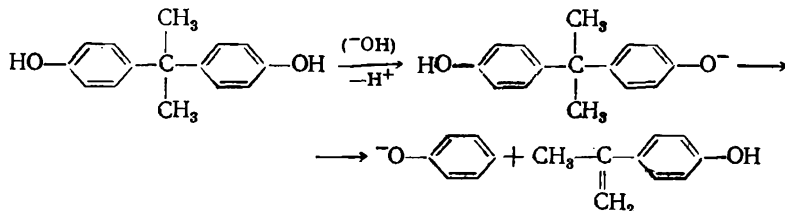
Распад молекулы дифенилолпропана под действием высоких температур, а также под влиянием кислот и щелочей объясняется непрочностью связи четвертичного атома углерода с оксифенильными остатками. На непрочность этой связи обратил внимание еще Браун³⁴, который объяснял склонность дифенилолпропана к разложению наличием в его молекуле гидроксильных групп и ароматических ядер. Так, ацетильные (по гидроксильным группам) производные дифенилолпропана, его гидрированные аналоги, а также их О-метилловые эфиры не показывают подобной склонности.

Шнелл и Кримм³⁸ объясняют облегчение разложения дифенилолпропана в присутствии кислот следующим образом:



Благодаря присоединению протона к одной из OH-групп связь между центральным атомом углерода и оксифенильным ядром ослабляется и происходит расщепление. Образовавшиеся ионы стабилизируются за счет превращения соответственно в *n*-изопропенилфенол и фенол.

Облегчение расщепления в присутствии щелочей эти авторы³⁸ объясняют следующим путем:

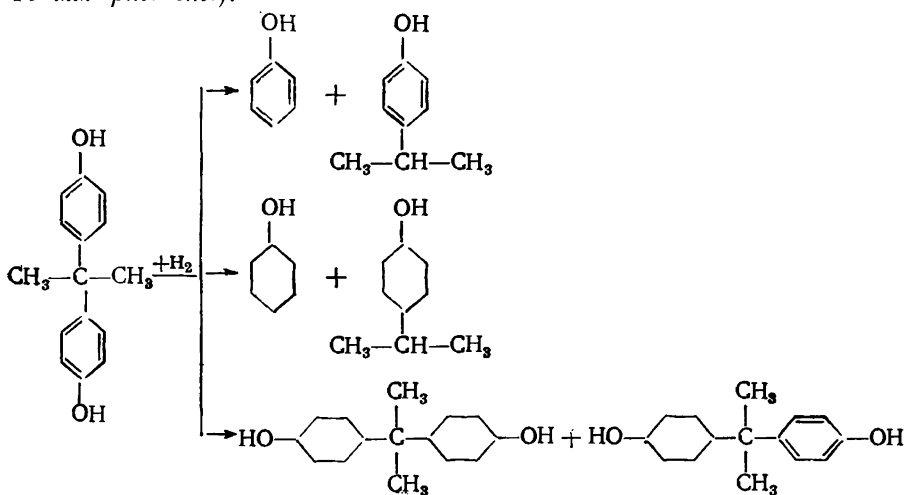


Здесь под действием щелочи гидроксильная группа одного из фенильных ядер отдает протон; при этом образуется анион бис-фенола. В оксифенильном ядре происходит перераспределение π -электронов в направлении к центральному углеродному атому, что

приводит к нарушению связи центрального углеродного атома со вторым оксифенильным ядром и к диссоциации этой связи.

Если разложение дифенилолпропана вести в присутствии 7,5%-ного водного раствора щелочи под давлением, продуктами реакции являются фенол и ацетон⁴⁰. Процесс протекает при 240 °С в атмосфере азота с первоначальным давлением 20 ат; во время реакции давление повышается. Ацетон отделяют дистилляцией (выход 90% от теоретического), остаток подкисляют 50%-ной фосфорной кислотой до рН 5 и отгоняют фенол с водяным паром (выход фенола 97,5%).

Гидрирование. При гидрировании дифенилолпропана в зависимости от катализатора и условий процесса получают различные продукты (табл. 2, стр. 14). Гидрирование дифенилолпропана может идти в трех направлениях: расщепление молекулы с образованием фенола и *n*-изопропилфенола, расщепление молекулы с образованием циклогексанола и *n*-изопропилциклогексанола и, наконец, гидрирование без расщепления молекулы с получением 2,2-бис-(4'-оксициклогексил)-пропана и 2-(4'-оксициклогексил)-2-(4"-оксифенил)-пропана (т. кип. двух последних соединений составляет³⁴ соответственно 244—248 °С при 12 мм рт. ст. и 230—234 °С при 14 мм рт. ст.).

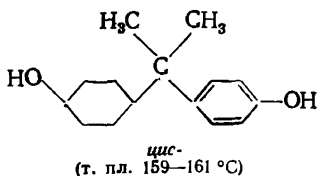
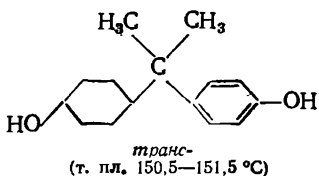
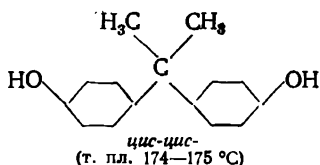
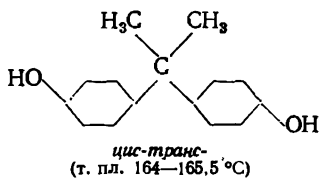
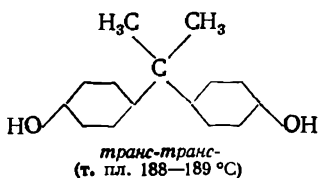


Из данных табл. 2 видно, что гидрированию дифенилолпропана с расщеплением молекулы способствуют никелевые катализаторы с добавками висмута или сульфида меди, хромит меди и малоактивные никелевые катализаторы. Никель Ренея, а также рутений на Al_2O_3 (в γ -форме) обеспечивают полное гидрирование ароматических ядер без расщепления молекулы.

Многие авторы подчеркивают большое значение растворителей для ведения процесса. Так, Браун³⁴ отмечал, что при гидрировании на никелевом катализаторе декалин способствовал снижению выхода

продуктов распада дифенилолпропана. Однако автор сделал оговорку, что такое действие декалина относится только к определенному виду никелевого катализатора и что с катализаторами другого состава могут получиться иные результаты. Другие авторы^{47, 55} отмечали, что введение растворителей позволяет вести гидрирование при более мягких условиях. Как видно из данных табл. 2, восстановление дифенилолпропана до 2,2-бис-(4'-оксициклогексил)-пропана на никелевом катализаторе протекает при начальном давлении водорода 50 ат и выше^{34, 46, 48}. В среде циклических углеводородов⁴⁷ реакция протекает при 25—40 ат.

Ряд исследователей^{34, 46, 48} отмечал, что 2,2-бис-(4'-оксициклогексил)-пропан и 2-(4'-оксициклогексил)-2-(4''-оксифенил)-пропан существуют в нескольких изомерных формах (изомерия неводородных заместителей в кольцах циклогексана в положении 1 и 4). Терада⁴⁸ выделил три изомера первого продукта и два изомера второго продукта и установил их структуру исследованием расположения —ОН и изопропилиденовой групп с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР и другими методами. Структуры этих изомеров показаны ниже:



Разделение изомерных продуктов гидрирования дифенилолпропана описано Терада⁴⁸.

Азосочетание. Как известно, фенолы вступают в реакцию азосочетания с солями диазония, образуя диазосоединения. Недиссоциированные фенолы менее реакционноспособны, чем соответствующие анионы. Поэтому сочетание с фенолами обычно проводится в нейтральной или слабощелочной среде, хотя с более активными диазосоединениями, например с хлоридом *n*-нитробензолдиазония, сочетание достаточно хорошо протекает и в слабокислой среде⁵⁶.

Реакцию азосочетания дифенилолпропана с хлоридом бензолдиазония можно проводить в щелочной среде⁵⁷. Для этого дифенилол-

Таблица 2. Гидрирование дифенилолпропана

Температура, °C	Начальное давление H ₂ , ат	Время реакции, мин	Катализатор	Растворитель	Продукты	Выход 2,2-бис-(4'-оксициклогексил)-пропана, %	Литература
160	—	—	Никелевый с добавкой висмута	—	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол	—	41, 42
330	—	—	Сульфиды никеля и меди, окислы хрома и алюминия	—	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол (96,7%)	—	43
220—230	180	300	Хромит меди	—	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол	—	44
—	10—15	—	Никелевый	—	2-(4'-Оксициклогексил)-2-(4"-оксифенил)-пропан	—	45
—	10—15	—	Палладиевый коллоидный	—	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-пропан	—	45
260	50	—	Никелевый малоактивный	—	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол, небольшое количество <i>n</i> -изопропилциклогексанола	—	34
260	50	—	Никелевый	—	Циклогексанол, <i>n</i> -изопропилциклогексанол, небольшие количества 2,2-бис-(4'-оксициклогексил)-пропана и 2-(4'-оксициклогексил)-2-(4"-оксифенил)-пропана	—	34
260	50	—	Никелевый активный	Декалин	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-пропан и 2-(4'-оксициклогексил)-2-(4"-оксифенил)-пропан	—	34
200	105—175	—	Никель на кизельгуре	Метанол, этанол и др.	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-пропан	80,0	46

190—205	25—40	—	Никель Реня	Декагидронаф- талин, цикло- гексанол	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-пропан	95,0	47
260	94	120	Никель Реня (W-1)	Этанол	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-пропан	96,0	48
220	100	225	Никель Урашибара (U-Ni-A)***	»	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-про- пан, 2-(4'-оксициклогексил)-2- (4"-оксифенил)-пропан (13% неочищ.)	46,5	48
260	100	195	Никель Урашибара (U-Ni-A)***	»	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-про- пан, 2-(4'-оксициклогексил)-2-(4"- оксифенил)-пропан (27,9%)	35,0	48
220	92	135	Никель Урашибара (U-Ni-B)***		2-(4"-оксициклогексил)-2-(4"-оксифе- нил)-пропан (32%), 2,2-бис-(4'-ок- сидил)-пропан	4,6	48
263	103	195	Никель Урашибара (U-Ni-B)***	»	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-пропан	60,0	48
110—120	100—120	—	Рутений на Al_2O_3 (в γ -фор- ме)	Метанол	2,2-Бис-(4'-оксициклогексил)-пропан	80—90	49,50

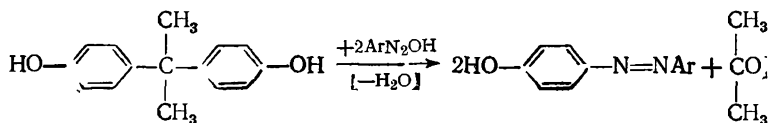
* Пары дифенилпропана смешивали с водородом и водяным паром.

** Не указан.

*** Методика приготовления никелевых катализаторов Урашибара по 51—54.

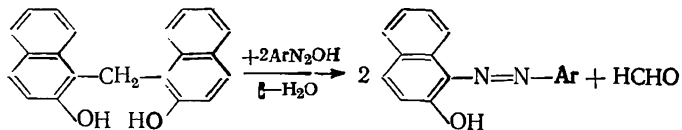
пропан предварительно растворяли в 5%-ном водном растворе едкого натра, а затем вели сочетание при 0 °С с 0,011 М раствором хлорида бензолдиазония. Для поддержания щелочности среды во время реакции добавляли щелочь в количестве, необходимом для нейтрализации кислоты, содержащейся в растворе диазосоединения. По окончании реакции массу подкисляли для кристаллизации продукта. Азосочетание можно осуществить в среде уксусной кислоты с использованием диазотированного *n*-нитроанилина в качестве диазокомпонента⁵⁸. Дифенилолпропан растворяли в 80%-ной уксусной кислоте и к полученному раствору приливали диазотированный раствор *n*-нитроанилина. Для осаждения азосоединения в реакционную массу вводили ацетат натрия.

Как в том, так и в другом случае (в кислой или щелочной среде) в результате азосочетания были получены соответствующие *n*-оксифенилазосоединения и ацетон. На основании этого авторы^{57, 58} считают, что реакция протекает с расщеплением связи между оксифенильными остатками и четвертичным атомом углерода алифатической цепи:



Причина расщепления молекулы дифенилолпропана при азосочетании становится понятной из следующих рассуждений. Как известно⁵⁹, азосочетание является реакцией электрофильного замещения. Катион арилдиазония ArN_2^+ или молекула диазосоединения $\text{Ar}-\overset{\delta+}{\text{N}}=\overset{\delta-}{\text{N}}-\text{X}$, обладающая поляризованной связью $\text{N}-\text{X}$, атакует в молекуле фенола место с наибольшей электронной плотностью. Таким местом обычно является пара-положение по отношению к уже имеющемуся заместителю, и азосочетание чаще всего протекает в пара-положение. Если же оно занято стабильным заместителем (типа алкильного), сочетание идет в орто-положение.

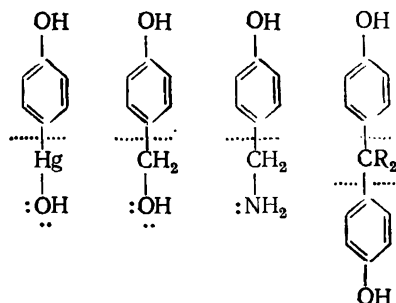
В некоторых случаях азогруппа вытесняет находящийся в молекуле фенола заместитель⁶⁰⁻⁶², а иногда, например при азосочетании алкилиденовых замещенных фенолов, протекает также и расщепление исходной молекулы по $\text{C}-\text{C}$ -связи⁶³⁻⁶⁵. Например:



Вытеснение заместителей с расщеплением углерод-углеродной связи отмечено и при сочетании ряда других оксисоединений, иногда со свободным орто-положением⁵⁷.

Циглер^{57, 66, 67}, изучавший расщепление солями диазония целого ряда фенольных и анилиновых производных, установил, что оно

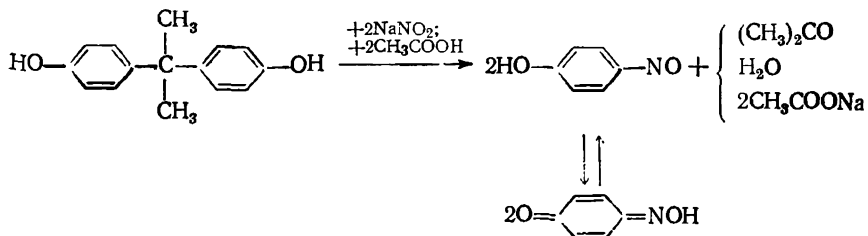
происходит лишь в тех случаях, когда эти производные содержат боковую цепочку с гетероатомом, находящимся в β -положении к фенольному ядру и несущим частичный отрицательный заряд, как например:



$R = H$ или CH_3

Влияние гетероатома, несущего свободную электронную пару (или пары), приводит к тому, что сама по себе достаточно прочная связь $C-S$ или $C-Hg$ (или иные связи) в момент реакции так сильно поляризуется, что создается предпосылка для расщепляющего действия диазосоединения. Вместо гетероатома такое же действие может оказывать фенольный гидроксил через электропроводящее ядро, например в случае дифенилолметана или дифенилолпропана. Поэтому для дифенилолпропана наблюдается та же закономерность в протекании азосочетания, т. е. реакция протекает с расщеплением углерод-углеродных связей.

Нитрозирование. Реакция нитрозирования дифенилолпропана протекает на холоду при добавлении 2 *г-экс* нитрита натрия в среде уксусной кислоты и приводит к образованию монооксима *п*-бензохинона⁶⁸. При этом, так же, как и при азосочетании, расщепляются связи оксифенильных остатков с четвертичным углеродным атомом и кроме монооксима *п*-бензохинона образуются ацетон и вода:



Алкилирование. Дифенилолпропан может быть алкилирован в ядро по реакции Фриделя — Крафта, т. е. при действии алкилгалогенидов в присутствии хлористого алюминия^{68, 69}. Условия проведения данной реакции и состав образующихся при этом продуктов приведены в табл. 3. Выделение алкилпроизводных дифенилолпропана из реакционной массы описано в литературе⁶⁸.

Таблица 3. Алкилирование дифенилолпропана по реакции Фриделя—Крафта при 45—50 °С

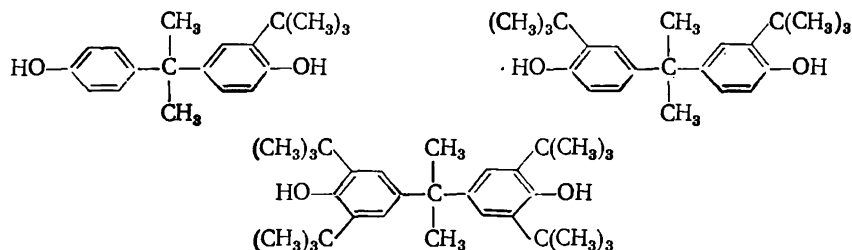
Реагенты (мольное соотношение)	Время реак- ции, ч	Растворитель	Продукты	Выход алкили- рованных ди- фенилолпро- пана, %	Лите- ратура
Дифенилолпропан, изопропил- хлорид, AlCl_3 (1:2:2)	2	Петролейный эфир (т. кип. 50—60 °С)	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол, 2, 4, 6-триизопропилфенол, 2, 2-бис-(3'-изопропил-4'-оксифенил)-пропан	5,77	63
Дифенилолпропан, <i>трет</i> -бу- тилхлорид, AlCl_3 (1:4:1)	2	То же	<i>n</i> -(<i>трет</i> -Бутил)-фенол, 4-изопропил-2-(<i>трет</i> -бутил)- фенол, 2, 2-бис-[3'-(<i>трет</i> -бутил)-4'-(оксифенил)]- пропан	9,25	68
Дифенилолпропан, <i>трет</i> -бу- тилхлорид (1:2) и AlCl_3 (5 г)*	5	—	2, 2-Бис-[3'-(<i>трет</i> -бутил)-4'-оксифенил]-пропан	84,0	69
Дифенилолпропан, <i>трет</i> -бу- тилхлорид (1:4) и AlCl_3 (5 г)*	5	—	2, 2-Бис-[3', 5'-ди-(<i>трет</i> -бутил)-4'-оксифенил]-пропан	88,0	69
Дифенилолпропан, <i>n</i> -бутил- хлорид, AlCl_3 (1:2:2)	2	Петролейный эфир (т. кип. 50—60 °С)	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол, <i>о</i> - и <i>n</i> -(<i>n</i> -бутил)-фенолы, 4-изопропил-2-(<i>n</i> -бутил)-фенол, 2, 2-бис-[3'-(<i>n</i> -бу- тил)-4'-оксифенил]-пропан	6,27	68
Дифенилолпропан, <i>n</i> -бутил- хлорид, AlCl_3 (1:2:1)	2	То же	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол, <i>о</i> - и <i>n</i> -(<i>n</i> -бутил)-фенолы, изопропил-(<i>n</i> -бутил)-фенол, дифенилолпропан	—	68

Дифенилолпропан, <i>n</i> -бутил-хлорид, $AlCl_3$ (1:2:0,5)	2	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол, дифенилолпропан	—	68
Дифенилолпропан, <i>n</i> -амилхлорид, $AlCl_3$ (1:2:1)	2	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол, <i>o</i> - и <i>n</i> -(<i>n</i> -амил)-фенолы, 4-изопропил-2-(<i>n</i> -амил)-фенол, 2,2-бис-[3-(<i>n</i> -амил)-4'-оксифенил]-пропан	10, 32	68
Дифенилолпропан, <i>n</i> -октилхлорид, $AlCl_3$ (1:2:1)	2	Фенол, <i>n</i> -изопропилфенол, 2,2-бис-[3'-(<i>n</i> -октил-4'-оксифенил)-пропан]	7, 32	68
Дифенилолпропан, <i>n</i> -децилбромид (1:4) и $AlCl_3$ (5:2)	10	Продукт алкилирования (состав не указан)	97, 5	69
		Нитрометан		

* Реакцию проводили при т. кип. смеси.

Как видно из данных табл. 3, состав получающихся при реакции продуктов и их выходы, по данным различных авторов, несмотря на аналогичные условия реакции, значительно различаются. По данным патента⁶⁹ при алкилировании галогеналкилами получают алкилпроизводные дифенилолпропана с выходом, превышающим 80%. По данным Кулиева и Али-заде⁶⁸, выход алкилпроизводных дифенилолпропана очень низок и не превышает 6—10%. Наряду с реакцией алкилирования происходит распад дифенилолпропана с образованием фенола и *n*-изопропилфенола и продуктов их алкилирования (были обнаружены также эфиры фенола), причем реакция расщепления преобладает. Если количество хлористого алюминия снижается до 10—15% от суммарного количества дифенилолпропана и алкилхлоридов, то значительная доля дифенилолпропана остается непрореагировавшей.

Фенольные ядра дифенилолпропана можно алкилировать также действием алкенов в присутствии концентрированной серной кислоты, фтористого бора, *n*-толуолсульфокислоты, кислотной активированной глины и других агентов (табл. 4)⁶⁹⁻⁷³. И здесь данные, полученные различными авторами при алкилировании дифенилолпропана изобутиленом в присутствии серной кислоты, также весьма разноречивы. В патентах⁷⁰⁻⁷² отмечается возможность получения с хорошим выходом моно-, ди- и тетраалкилзамещенных дифенилолпропана следующего строения:



Реакцию проводили при 65—85 °С в среде растворителей (гексан, гептан, толуол) или без них. Продукт реакции представлял собой желтое вязкое масло, из которого индивидуальные компоненты не были выделены. Напротив, по данным⁷³ при аналогичных условиях реакции алкилзамещенные дифенилолпропана были получены с очень низким выходом.

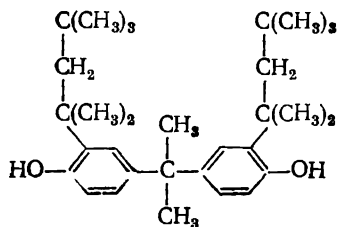
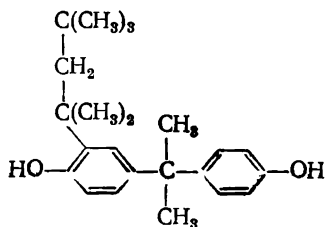
Данные⁷³ свидетельствуют, что при 175 °С в присутствии других катализаторов (активированная алюминиевая фольга, фенолят алюминия) дифенилолпропан и продукты его алкилирования претерпевают расщепление. Нестойкость *трет*-бутилированного дифенилолпропана при высокой температуре отмечалась и другими авторами⁷⁴. Однако при алкилировании изобутиленом в присутствии $(C_6H_5O)_3Al$ в среде толуола при более низкой температуре (135—145 °С) был получен⁷³ с достаточно хорошим выходом тетразамещенный дифенилолпропан — 2,2-бис-(3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-оксифенил)-пропан

Таблица 4. Алкилирование фенолов изобутиленом (мольное соотношение реагентов от 1:3,4 до 1:1,75)

Условия реакции	Растворитель	Катализатор	Продукты	Выход алкилфенолов, %	Литература
Алкилирование дифенилолпропана					
70 °C; 14 ч	Бензол	Серная кислота (конц.)	2-(3'-трет-Бутил-4'-оксифенил)-2-(4'-оксифенил)-пропан, 2,2-бис-(3'-трет-бутил-4'-оксифенил)-пропан	Небольшое количество, обнаруженное хроматографически	73
60 °C; 8 ч	Хлороформ + уксусная кислота	Серная кислота (конц.)	2,4,6-Три-(трет-бутил)-фенол, 3,3',5,5'-тетра-(трет-бутил)-дифенохинон		73
175 °C; 4 ч	—	Алюминиевая фольга, активированная HgCl ₂	2,4,6-Три-(трет-бутил)-фенол	60	73
175 °C; 4 ч	Толуол	Фенолят алюминия	2,4,6-Три-(трет-бутил)-фенол	65	73
65—85 °C; 3 ч	Бензол	Активированная глина, серная кислота или другие кислотные агенты	Моно-, ди- и более замещенные дифенилолпропана	—	70—72
Алкилирование 4'-О-метилдифенилолпропана					
—	—	Серная кислота (конц.)	Продукт алкилирования (состав не указан)	88	69

(т. пл. 155—156,5 °С). Реакция может быть проведена и без растворителя с использованием большого избытка изобутилена.

При алкилировании дифенилолпропана диизобутиленом в среде толуола в присутствии *n*-толуолсульфокислоты обнаружены в небольших количествах следующие производные:



а также 2- и 4-(*трет*-октил)-фенол и 2,4-ди-(*трет*-октил)-фенол⁷³. Присутствие двух последних продуктов свидетельствует о протекании в этих условиях распада дифенилолпропана, как и при алкилировании изобутиленом. Эти результаты не согласуются с данными⁷⁵, по которым в этих условиях образуется *о*-монооктилированный дифенилолпропан.

В присутствии фенолята алюминия⁷³ при нагревании дифенилолпропана в течение 20 ч при 125, 140, 175 и 200 °С алкилирование диизобутиленом не происходит. В продуктах реакции были обнаружены только вышеуказанные алкилированные продукты распада — 2- и 4-(*трет*-октил)-фенол и 2,4-ди-(*трет*-октил)-фенол. Отсутствие среди продуктов реакции алкилированного дифенилолпропана авторы объясняют стерическими препятствиями вступлению *трет*-октильных групп в орто-положение к гидроксилу и низкой реакционной способностью диизобутилена.

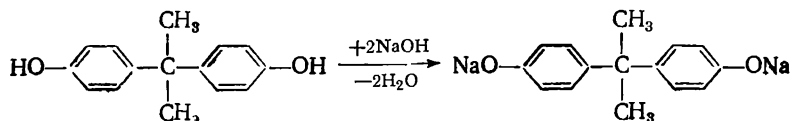
Таким образом, при алкилировании дифенилолпропана алкилгалогенидами в присутствии хлористого алюминия и при алкилировании изобутиленом в присутствии кислотных конденсирующих катализаторов (серная кислота, BF₃ и другие) конкурирующей реакцией является распад дифенилолпропана на фенол и *n*-изопропенилфенол с последующим их диспропорционированием, полимеризацией и алкилированием. Приведенные в литературе данные по выходам алкилзамещенных дифенилолпропана весьма разноречивы. Преобладающей реакцией, по-видимому, является распад дифенилолпропана, и, следовательно, нельзя ожидать достаточно хорошего выхода алкилзамещенных дифенилолпропана. Значительно более обнадеживающими являются результаты алкилирования изобутиленом в присутствии более мягкого катализатора — фенолята алюминия, на котором был достигнут выход 65%. Алкилирование дифенилолпропана диизобутиленом на всех испытанных катализаторах протекает плохо.

Введение аллильной группы. Для введения в дифенилолпропан аллильной группы пользуются известной перегруппировкой Клайзена²⁸, состоящей в миграции аллильного остатка в непредельных

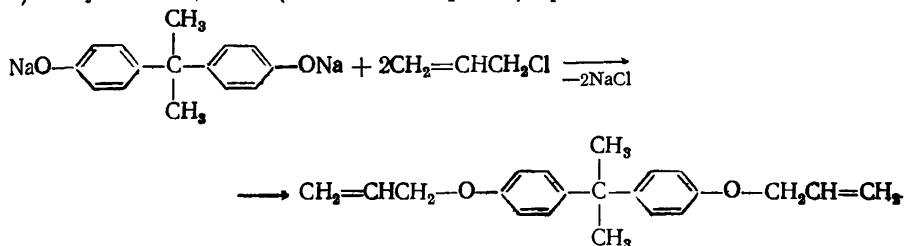
эфирах фенолов, что приводит к образованию С-аллильных производных. Поэтому во всех описанных способах аллилирования дифенилолпропана⁷⁶⁻⁸¹ сначала получают диаллиловый эфир дифенилолпропана — 2,2-бис-(4'-аллилоксифенил)-пропан, который затем подвергают перегруппировке в 2,2-бис-(3'-аллил-4'-оксифенил)-пропан или, как его часто называют, диаллилдиан.

Таким образом, суммарный процесс может быть изображен следующими реакциями:

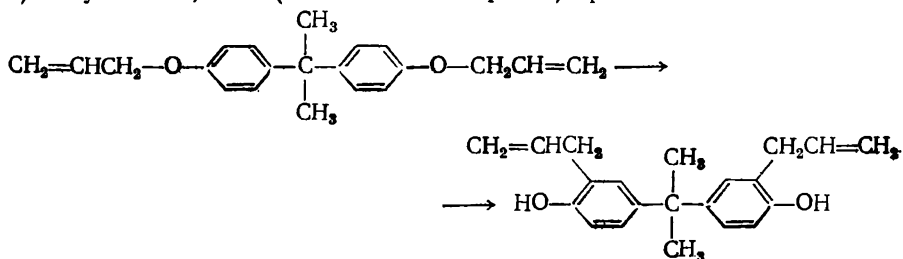
1) получение динатриевого производного дифенилолпропана:



2) получение 2,2-бис-(4'-аллилоксифенил)-пропана:



3) получение 2,2-бис-(3'-аллил-4'-оксифенил)-пропана:



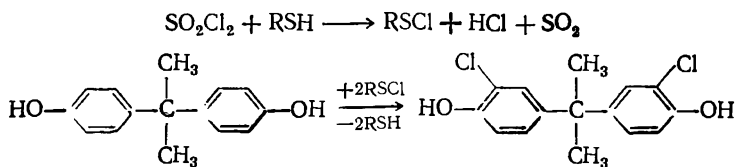
Синтез эфира обычно рекомендуется проводить кипячением раствора дифенилолпропана в щелочи с аллилгалогенидом^{76, 77}. Вследствие того что щелочные растворы дифенилолпропана проявляют тенденцию к окислению, для получения неокрашенного продукта можно добавлять антиоксиданты (сульфит и бисульфит натрия и другие)⁷⁶⁻⁷⁸. Получающийся эфир выделяют подкислением реакционной массы с последующим отделением водного слоя. Эфир таким путем получают с почти теоретическим выходом^{76, 77}. Синтез эфира можно проводить и в среде органических растворителей — этанола⁷⁸ и других веществ, смешивающихся с водой (тетрагидрофуран, ацетонитрил, ацетон, диоксан)⁷⁹. Во избежание стадии фильтрования реакционной массы от осадка NaCl, что ведет к потерям эфира, соотношение компонентов берут таким, чтобы выделяю-

щаяся соль оставалась в водном слое, а образовавшийся эфир отделялся с органическим растворителем. После отгонки растворителя выход эфира⁷⁹ около 90%. Эфир можно получить также при проведении реакции в безводном растворителе (ацетоне) с добавлением поташа^{80, 81}.

Перегруппировка эфира в диаллилдиан происходит при нагревании эфира до определенной температуры^{76-78, 80}. Так, согласно методике⁸⁰, диаллиловый эфир растворяют в диметиланилине и нагревают в токе азота до 210—215 °С в течение 4 ч. После охлаждения реакционной массы до комнатной температуры в токе азота ее растворяют в диэтиловом эфире, эфирный раствор промывают разбавленной серной кислотой для удаления диметиланилина, а затем слабым раствором щелочи и дистиллированной водой до нейтральной реакции. После высушивания над прокаленным поташем и отгонки растворителя продукт перегоняют в вакууме (т. кип. 217 °С при 0,5 мм рт. ст.). Выход диаллилдиана составляет 63%.

Галогенирование. Были получены разнообразные галогенпроизводные дифенилолпропана, содержащие от двух до десяти атомов галогена в молекуле (табл. 5).

Для получения дихлорзамещенных дифенилолпропана был использован в качестве галогенирующего реагента хлористый сульфурил^{82, 103}, с которым, как известно¹⁰⁴, фенолы реагируют менее активно, чем со свободным хлором, и поэтому можно осуществить ступенчатое хлорирование и получить неполностью хлорированные продукты. Хлорирование дифенилолпропана хлористым сульфурилом в растворе четыреххлористого углерода протекает только в присутствии катализаторов — соединений, содержащих сульфгидрильную группу (тиогликолевая кислота, сернистый натрий, метилмеркаптан, однохлористая сера, тиомочевина, тиосульфат натрия; наиболее активны первые три). По мнению авторов⁸², сернистые соединения являются переносчиками хлора от хлористого сульфурила к дифенилолпропану, например:



Однако хлорирование можно провести и без катализаторов, если в качестве растворителя применить хлороформ⁸².

Для получения тетрахлордифенилолпропана используют хлорирование свободным хлором при мольном соотношении Cl_2 к дифенилолпропану от 4 : 1 до 4,5 : 1; реакционную массу после пропуска хлора выдерживают еще некоторое время (до 2 ч) при температуре реакции. В качестве инертного разбавителя могут быть использованы моно- или полихлорированные углеводороды, содержащие от 1 до 5 атомов углерода и от 2 до 4 атомов хлора (хлористый

метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлористый этилен, 1,1,1-трихлорэтан, тетрахлорэтан, три- и тетрахлорэтилен и хлористый пропилен⁹⁶⁻⁹⁸, а также уксусная кислота⁹⁹, бензол или толуол или их смеси¹⁰⁰. В разбавители добавляют небольшое количество воды^{97, 98, 100}.

Часть разбавителя добавляют в газообразный хлор, для чего либо предварительно пропускают хлор через разбавитель и насыщают им до 10—50% Cl_2 , либо впрыскивают растворитель в хлор. Если применяя разбавители oleфинового характера, в газообразный хлор вместе с разбавителем добавляют стабилизатор, которым может служить дифенилолпропан или хлорированный дифенилолпропан. Количество стабилизатора составляет 0,1—0,5 вес. % от разбавителя^{97, 98}. Для повышения выхода продукта маточный раствор после отделения кристаллов может быть возвращен в цикл⁹⁸.

Использование катализаторов ZrCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , BCl_3 позволяет провести хлорирование в среде уксусной кислоты при более низкой температуре (30 °C)⁹⁹. Реакция в этом случае проводится в отсутствие кислорода и воды, в темноте. При несоблюдении указанных условий происходит хлорирование метильных групп дифенилолпропана. Хлорирование свободным хлором, как и следовало ожидать, протекает в менее жестких условиях, чем хлористым сульфуром¹⁰¹.

Введение в молекулу дифенилолпропана пяти атомов хлора обеспечивается повышением температуры реакции. Так, при хлорировании газообразным хлором в среде бензола при 23—30 °C был получен тетрахлордифенилолпропан, а при 45—50 °C — пентахлорпроизводное¹⁰⁰.

Добавление катализаторов Фриделя — Крафта способствует более глубокому хлорированию. Например, введение шести атомов хлора в молекулу дифенилолпропана было достигнуто путем добавления стехиометрического количества хлора в раствор дифенилолпропана в инертном растворителе при 25—40 °C в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта или хлорированием в две стадии (см. табл. 5). Первую стадию, дающую тетрахлорпроизводное, проводили в интервале 10—25 °C и без катализатора; вторую стадию, ведущую к гексахлорзамещенному, — при 25—50 °C в присутствии катализатора¹⁰².

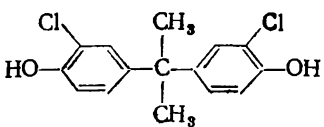
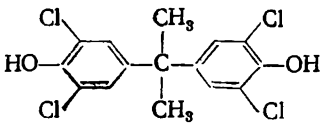
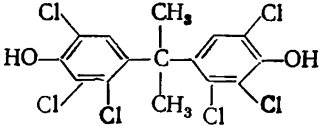
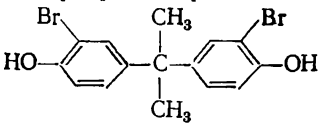
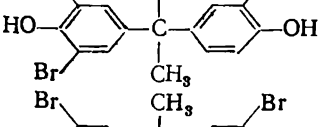
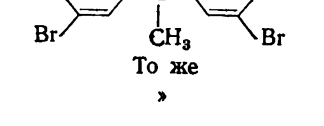
Сообщается о получении хлорпроизводного дифенилолпропана с 10 атомами хлора в молекуле, однако условия реакции не приводятся⁸⁷.

Дибромдифенилолпропан был получен⁸⁵ в среде хлороформа, эфира или их смеси; точные условия реакции не указываются.

При получении тетрабромдифенилолпропана тоже используют органические растворители; в случае спиртовых сред рекомендуется добавлять воду. При увеличенном количестве воды продукт получается окрашенным и низкого качества, при повышенном содержании спирта уменьшается выход продукта за счет его высокой растворимости в спирте. Воду добавляют к растворителю для того,

Таблица 5. Галогенирование

Галогенирующий агент	Растворитель	Условия реакции
SO_2Cl_2	CCl_4	55 °C; 3 ч и 70 °C; 1 ч катализатор CH_3SHCOOH , Na_2S , CH_3SH
SO_2Cl_2	CHCl_3	55 °C; 3 ч и 70 °C; 1 ч
SO_2Cl_2	—	—
SO_2Cl_2	—	—
Cl_2	Моно- или полихлорированные низшие углеводороды с добавкой воды и ингибитора или без добавок	40—70 °C; 4,5 ч; выдерживают 2 ч после добавления Cl_2
Cl_2	CH_3COOH	30 °C; 7,5 ч; с катализатором ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , BCl_3 и др.)
Cl_2	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5 + \text{вода}$	25—50 °C; 2 ч
SO_2Cl_2	CH_3COOH	60 °C; после добавления всего SO_2Cl_2 нагревают до 114 °C
Cl_2	CHCl_3	I стадия: 15—20 °C, 7—8 ч; II стадия: 45—50 °C, 4—5 ч, катализаторы Фриделя—Крафтса
—	—	—
Br_2	CHCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ или их смесь	—
Br_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{вода}$ (9:1)	26 °C; 1,75 ч
Br_2	CH_3COOH (ледян.)	—
—	—	—
Br_2	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{вода}$	40 °C; 6 ч
Br_2 (избыток) + Cl_2	70—100%-ная CH_3COOH	20—60 °C; 2—3 ч
Бром в момент выделения ($\text{HBr} + \text{VOSO}_4 + \text{CuBr}_2$)	CH_3COOH	35—65 °C; 0,5 ч
Br_2 или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{вода}$ или низшие алкилмоноэфиры этилен- или пропиленгликолей	50—80 °C; 0,5 ч

Продукт	Выход галогенпроизводного, %	Т. пл., °С	Литература
	83—90	84—86; 90—91 (из разб. CH_3COOH)	82
То же	78	85—88	82
»	—	89—91	83
»	—	65—70	84
	80 (90— с рециркулирующей маточного раствора)	134—135	96—98
То же	64	127—132	99
	94	127—128	100
	89 (68—из C_6H_6)	136—137 (из C_6H_6)	101
	75	220—224	102
Декалордифенилолпропан	—	158—160	87
	—	76—78 (из смеси диэтилового и петролейного эфиров)	85
	18	109—112 (из смеси хлороформа и петролейного эфира)	86
	—	162—163	88
То же	—	160—161	84
»	98,4	181—182 (из изопропанола)	89—91
	—	165	92
	70	—	93
	96	180,3	94,95

чтобы по мере образования дифенилолпропан выделялся в виде кристаллов. Если воду добавляют к реакционной массе после завершения реакции, получается продукт, трудно фильтруемый и содержащий большое количество примесей⁸⁴. При использовании спиртовых сред вода подавляет также образование алкилбромидов⁸⁹.

Хорошие результаты достигнуты^{84, 95} при мольном отношении брома к дифенилолпропану от 4 : 1 до 4,5 : 1 и 25 °С. Более высокие мольное отношение и температура приводят к окислению и ухудшению качества продукта. При дополнительном выдерживании реакционной массы (после добавления всего брома) в течение 30 мин с постепенным подъемом температуры до 50—80 °С бромирование протекает наиболее полно (выход 96%) и получающийся тетрабромдифенилолпропан характеризуется высокой чистотой⁹⁴.

В зависимости от условий реакции наряду с тетрабромдифенилолпропаном образуется некоторое количество трибромпроизводного — 2-(3'-бром-4'-оксифенил)-2-(3'',5''-дибром-4''-оксифенил)-пропана⁸⁶. Образованию этого соединения способствуют более низкое мольное отношение исходных брома и дифенилолпропана (от 2,8 : 1 до 3,7 : 1) и прерывание реакции сразу после добавления всего количества брома. Однако даже и при таких условиях в основном получается тетрабромдифенилолпропан. В этой же работе⁸⁶ описано раздельное выделение этих три- и тетрабромпроизводных.

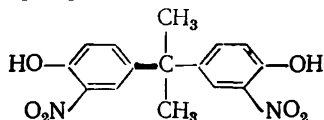
Из иодпроизводных дифенилолпропана получено тетраиодпроизводное действием иода в водном растворе гидроокиси аммония при комнатной температуре¹⁰⁵.

Для получения чистых галогенпроизводных дифенилолпропана в частности тетрагалогенпроизводных, которые могут выдерживать нагревание до высокой температуры и перегоняться без разложения и появления окраски, предложен специальный способ очистки¹⁰⁶. По этому способу сырой продукт обрабатывают в присутствии воды и инертного органического растворителя при температуре, равной или выше 80 °С, веществами основного характера — гидроокисями карбонатами, ацетатами или формиатами щелочных металлов или органическими основаниями, такими, как $(C_2H_5)_3N$, $(CH_3)_4NOH$, $(C_2H_5)_3(C_6H_5)NOH$ и другими, и в заключение чистое галогенпроизводное получают перегонкой в вакууме, осаждением кислотой, перекристаллизацией или каким-нибудь иным способом. Так, для получения тетрахлордифенилолпропана через раствор дифенилолпропана в дихлорэтано при 15 °С пропускали хлор до тех пор, пока не прекращалось выделение тепла. Затем смесь выдерживали при указанной температуре еще 1 ч. Газообразные Cl_2 и HCl вытесняли азотом, половину дихлорэтана отгоняли с водяным паром, затем добавляли Na_2CO_3 и отгоняли остальной растворитель. Продукт отфильтровывали, промывали водой, высушивали в вакууме и перегоняли. Чистый тетрахлордифенилолпропан имел т. пл. 134—136 °С (выход не указывается)¹⁰⁶.

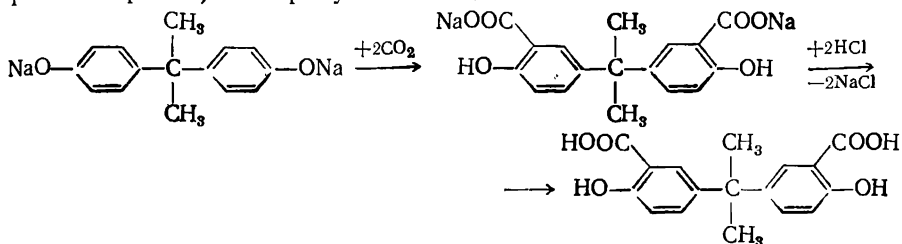
Таким образом, реакция галогенирования дифенилолпропана протекает достаточно легко при использовании обычных агентов

брома, хлора, хлористого сульфурила и брома в момент выделения. Для получения гексагалогенпроизводных необходимо уже применять катализаторы Фриделя — Крафтса.

Нитрование. При обработке дифенилолпропана азотной кислотой (мольное соотношение 1 : 4) при 10—15 °С в присутствии AgON было получено динитропроизводное¹⁰⁷:

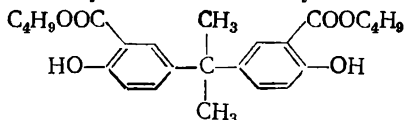


Карбоксилирование. Дикарбоксипроизводное дифенилолпропана может быть получено по реакции Кольбе действием двуокиси углерода на динатриевое производное дифенилолпропана (или на дифенилолпропан) в присутствии щелочи:



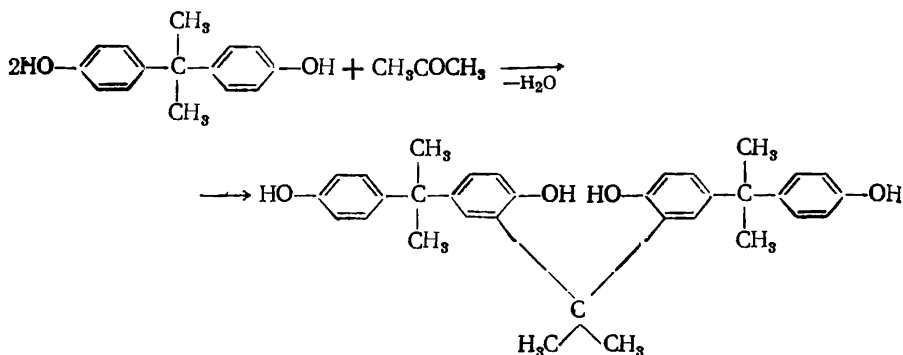
Описан способ¹⁰⁸, по которому сначала получают динатриевое производное (растворение дифенилолпропана в водном растворе щелочи, выпаривание на водяной бане и окончательное высушивание при 110 °С и 20 мм рт. ст.). Полученное динатриевое производное растворяют в даутерме и обрабатывают двуокисью углерода. Указывается и на возможность непосредственного растворения дифенилолпропана и твердой щелочи (NaOH) в смеси даутерма и этанола¹⁰⁸. После отгонки этанола и воды вязкую массу нагревают в вакууме при 3—5 мм рт. ст. до полного удаления влаги. Остаток представляет собой смесь динатриевого производного и даутерма. Далее, так же, как и в первом случае, проводится обработка CO₂ (1 ч при 50 °С и 45—50 ат). Реакционную массу промывают бензолом, затем растворяют в теплой воде и подкисляют, собирая выпадающий в осадок продукт. Таким путем дикарбоксипроизводное дифенилолпропана получается с выходом 85% (т. пл. 274—278 °С при перекристаллизации из уксусной кислоты).

Эта фенолокислота может вступать в различные реакции, свойственные как кислотам, так и фенолам. Так, со спиртами она дает эфиры, например с *n*-бутанолом — дибутиловый эфир¹⁰⁸:



т. кип. 216 °С (0,6 мм рт. ст.); $n_D^{25} = 1,5306$

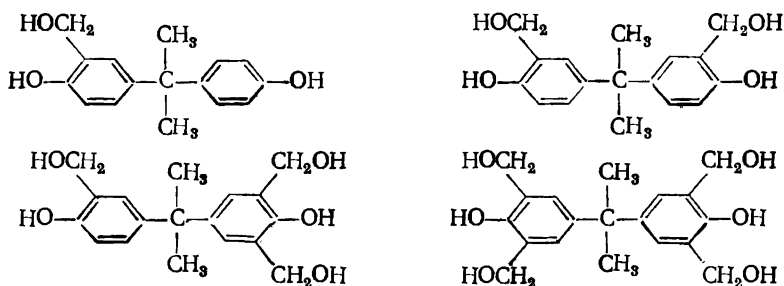
Конденсация с ацетоном. Дифенилолпропан конденсируется с ацетоном^{109,110} с образованием полифенола:



Реакция проводится¹⁰⁹ в присутствии кислотных конденсирующих агентов (BF_3 , H_2SO_4 , HF и др.) при 35°C . При использовании 98%-ной серной кислоты и мольном соотношении конденсирующий агент : дифенилолпропан = 2 : 1 в указанных выше условиях время реакции составляло 79 ч (т. пл. продукта 188°C). Аналогично протекает конденсация и с О-метиловым эфиром дифенилолпропана.

Конденсация с формальдегидом. Феноло-формальдегидные смолы. При взаимодействии фенолов с формальдегидом образуются фенолоспирты, которые в зависимости от условий реакции и катализатора могут далее реагировать между собой или с фенолом, образуя высокомолекулярные продукты.

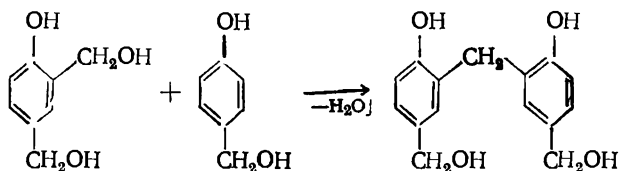
Соответственно при реакции дифенилолпропана с формальдегидом при разных соотношениях компонентов могут образоваться моно-, ди-, три- и тетраметилольные производные дифенилолпропана^{111, 112}:



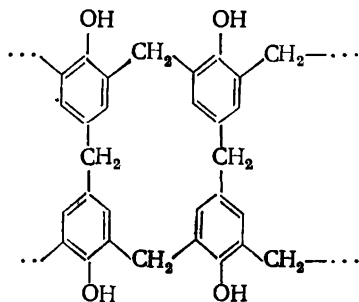
Для того чтобы реакция остановилась на стадии образования фенолоспиртов, необходима щелочная среда¹¹¹. Механизм образования таких метилольных производных дифенилолпропана в щелочной среде, по-видимому, аналогичен механизму в случае фенола¹¹³. Реакция может протекать в присутствии каталитического количества щелочи. Однако если количество щелочи берется достаточным для превращения всего ди-

фенилолпропана в растворимое натриевое производное, реакция протекает в гомогенной фазе и скорости побочных реакций практически ничтожны. Такой способ обеспечивает возможность наиболее полного выделения метилольных производных. Для максимального замедления реакций конденсации процесс необходимо вести при достаточно низкой температуре (20—30 °C); в этих условиях реакция продолжается несколько дней^{111, 112}.

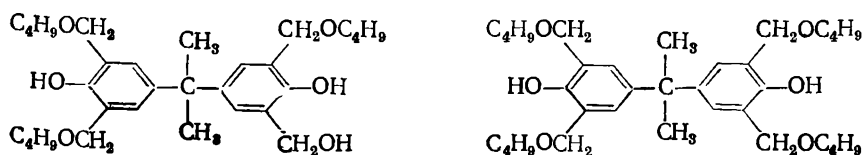
Известно¹¹², что при поликонденсации фенолов с избыточным количеством формальдегида в щелочной среде получаются резольные смолы. Образующиеся на первой стадии процесса фенолспирты взаимодействуют между собой с образованием метилольных производных диоксидифенилметана:



В процессе дальнейшей поликонденсации образуются смолообразные продукты, имеющие линейное строение (иногда разветвленное). Благодаря наличию орто- и пара-метилольных групп эти резольные смолы способны при нагревании или при введении кислотного катализатора отверждаться с выделением воды, образуя пространственные структуры:

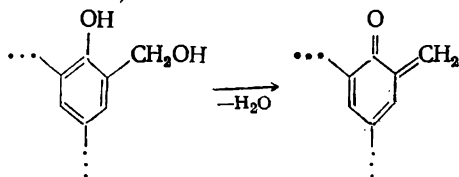


При взаимодействии метилольных производных дифенилолпропана со спиртами в присутствии кислотных катализаторов получаются эфиры. Так, при взаимодействии дифенилолпропана в щелочной среде с формальдегидом получается тетраметилольное производное, которое при этерификации бутанолом дает продукт, состоящий из смеси три- и тетрабутилпроизводных¹¹²:



Этот продукт, так же, как и резольные смолы, применяется в производстве лаков. Он обладает большими преимуществами перед резольной смолой. Существенными недостатками обычных резольных смол являются нестабильность их цвета при нагревании (вследствие присутствия свободного фенола) и большая хрупкость. Устранить хрупкость резольной пленки введением в лак пластификаторов невозможно вследствие плохой растворимости отвержденных смол в общеупотребительных пластификаторах. Смола на основе дифенилолпропана, модифицированная путем этерификации метилольных групп спиртами, отличается большей эластичностью, растворима в углеводородных растворителях и совместима с маслами.

В качестве модифицирующего компонента применяют также натуральные смолы и их эфиры, преимущественно канифоль и эфиры канифоли¹¹¹. Эти смолы применяют в масляных лаках для замены природных копалов и поэтому их называют искусственными копалами. Предполагают¹¹², что взаимодействие фенольной смолы с канифолью происходит следующим образом. Сначала из фенолометилольных остатков смолы при нагревании образуются остатки метил-иденхинона (хинометида)



которые далее реагируют с абиетиновой и левопимаровой кислотами, находящимися в составе канифоли, с образованием хромановых колец.

Для «нейтрализации» непрореагировавших карбоксильных групп кислот, содержащихся в канифоли, продукт модификации (кислый копал) этерифицируют многоатомными спиртами — обычно глицерином или пентаэритритом. Особенно хорошими качествами отличаются смолы, в которых фенольным компонентом является дифенилолпропан. Процесс получения этих смол можно осуществить следующим образом¹¹³. Сначала конденсацией дифенилолпропана с формальдегидом в щелочной среде получают триметилольное производное дифенилолпропана. Его выделяют путем нейтрализации реакционного раствора кислотой, с последующей промывкой водой и отделением смоляного слоя. После обезвоживания в вакууме триметилолдифенилолпропан подвергают взаимодействию с канифолью, и полученный продукт этерифицируют глицерином или пентаэритритом.

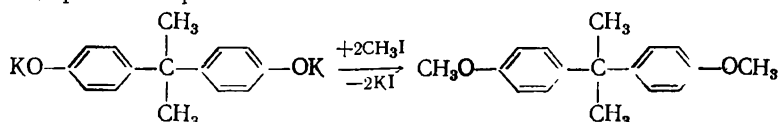
Модифицированная таким образом смола прекрасно растворяется во всех растительных маслах и многих других растворителях. Она хорошо совмещается с различными лаковыми смолами, а также с хлоркаучуком и эфирами целлюлозы.

Как уже упоминалось выше, для пластификации феноло-формальдегидных смол применяют также масла — тунговое, касторово-

и талловое. Фенолоспирты, например тетраметиллодифенилолпропан, обрабатывают бутанолом и затем совмещают с маслом. Остатки непредельных кислот тунгового масла реагируют по двойным связям с фенолоспиртами с образованием хромановых колец аналогично реакции в случае канифоли¹¹².

Простые эфиры дифенилолпропана. Эфиры дифенилолпропана и жирных спиртов. Замещение атома водорода в гидроксильной группе дифенилолпропана алкильным остатком с образованием смешанных жирно-ароматических простых эфиров может осуществляться такими же методами, как и при получении простых эфиров одноатомных фенолов, т. е. нагреванием водного щелочного раствора или спиртово-щелочного раствора с алкилгалогенидами, диалкилсульфатами или же с эфирами толуол- или бензолсульфокислот.

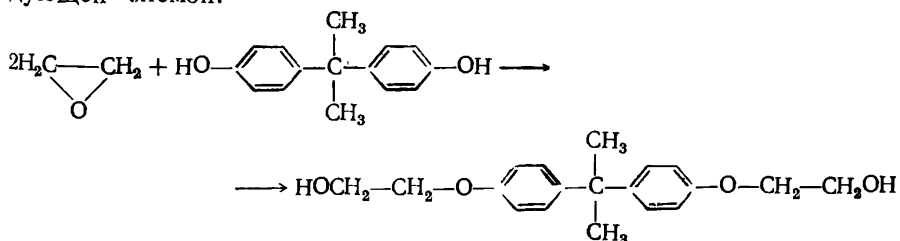
Так, при кипячении смеси растворов дифенилолпропана и едкого кали в метаноле и иодистого метила в течение 10 ч был получен ди-О-метилдифенилолпропан¹



который после отгонки метанола и обработки водой высушивают над CaCl_2 и перегоняют. Полученный продукт перекристаллизовывают из горячего спирта, а затем из эфира.

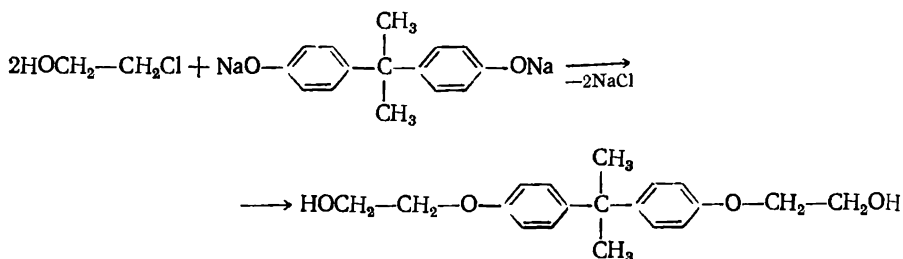
Оксиалкильные эфиры дифенилолпропана. Дифенилолпропан реагирует с окисями олефинов с образованием соответствующих оксиалкильных эфиров¹¹⁴⁻¹¹⁶. Реакция протекает аналогично реакции с одно- и двухатомными фенолами, например с *n,n*-диоксibenзофеноном¹¹⁴.

В случае окиси этилена реакция может быть представлена следующей схемой:



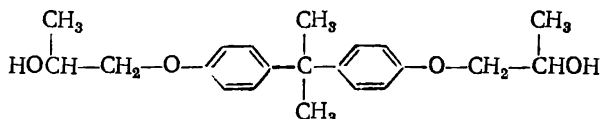
Реакцию проводят в водной среде при 50°C в присутствии катализаторов — минеральных солей щелочных или щелочноземельных металлов (NaCl , CaCl_2 , KCl , Na_2SO_4 и т. д.)¹¹⁵ После отгонки непрореагировавшей окиси этилена выкристаллизовавшийся продукт промывают водой и высушивают; выход теоретический; т. пл. $112-112,5^{\circ}\text{C}$. Синтез можно проводить и в безводной среде¹¹⁶. В этом случае кристаллизация продукта происходит при выливании реакционной массы в воду; выход 96%.

Оксиалкильные эфиры дифенилолпропана могут получаться и при взаимодействии динатриевого производного дифенилолпропана с олефингалогенгидридами¹¹⁷. Например, в случае этиленхлоргидрина:

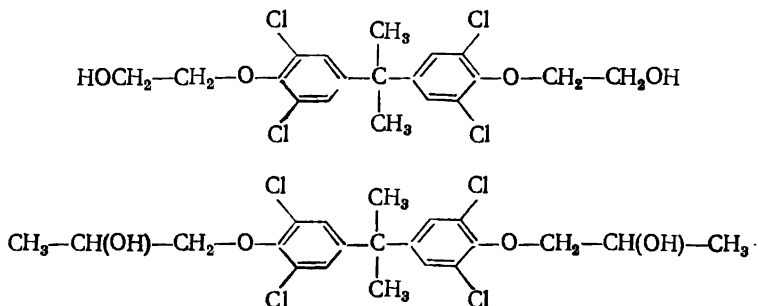


Смесь дифенилолпропана и едкого натра в водном спирте нагревают до 80—85 °С, затем добавляют олефингалогенгидрин и продолжают нагревание в течение определенного времени. Получающийся продукт промывают водой и отгоняют низкокипящие компоненты; остаток представляет собой желаемый оксиалкильный диэфир¹¹⁷.

Аналогично при взаимодействии динатриевого производного дифенилолпропана с пропиленхлоргидрином также получается соответствующий диэфир¹¹⁷:

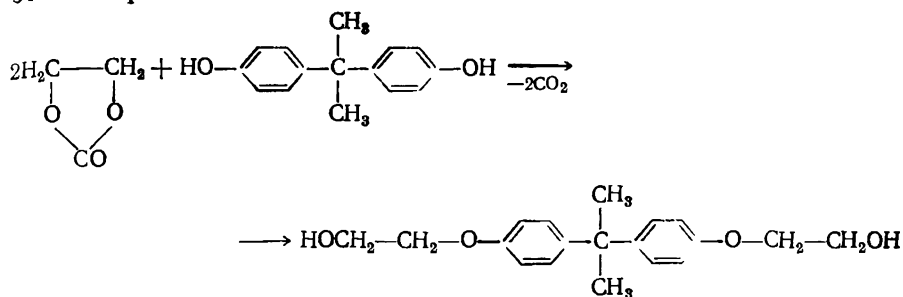


Сходным образом протекает реакция α -окисей и α -олефингалогенгидринов и с галогенпроизводными дифенилолпропана. Например, при реакциях с тетрахлордифенилолпропаном были получены два соединения^{118,119}:



Первое из них — с выходом 87% (т. пл. 109—112 °С); второе с выходом 83% (т. пл. 81—83 °С).

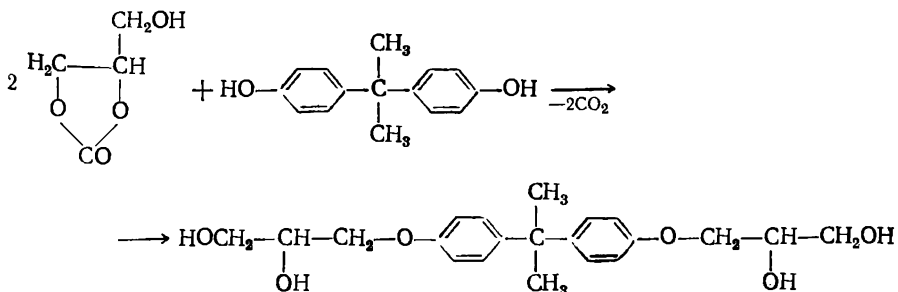
В качестве реагента для оксиалкилирования могут быть использованы также циклические эфиры — алкиленкарбонаты, например этиленкарбонат^{120, 121}:



Как и в случае окиси этилена, здесь происходит разрыв связей С—О в кольцевой системе реагента. Аналогично реакции с окисью этилена, оксиалкилирование фенолов этиленкарбонатом протекает достаточно полно (т. е. с хорошими выходами продуктов), если в реакцию вводятся феноляты или свободные фенолы в присутствии карбонатов щелочных металлов^{120, 121}. Водные растворы щелочей здесь не используются, так как в них происходит быстрый гидролиз этиленкарбоната с выделением CO_2 ; однако возможно применение спиртово-щелочных растворов с ограниченным содержанием спирта. При избытке спирта быстро протекает реакция его переэтерификации с этиленкарбонатом и оксиэтилированный продукт не образуется¹²⁰.

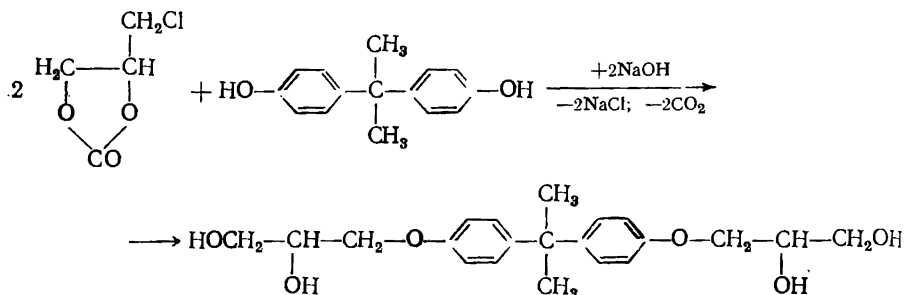
Этиленкарбонат реагирует с фенолами и в присутствии кислотных конденсирующих агентов, но при более высокой температуре (по сравнению со щелочными добавками) и с неудовлетворительными выходами¹²⁰.

Показано, что фенолы, в том числе и дифенилолпропан¹²², при 140—200 °С реагируют с алкиленкарбонатом (например, с этиленкарбонатом) в присутствии гидридов щелочных металлов (лития, натрия, калия); количество катализатора 0,025—0,1% от реакционной массы. Так, при взаимодействии дифенилолпропана с 1,2-карбонатом глицерина в присутствии LiH получается бис-оксиалкилированный продукт¹²³:



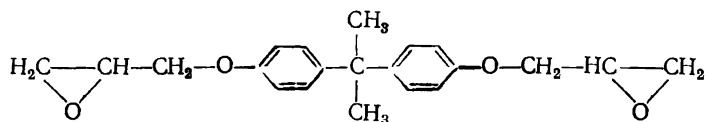
Синтез проводится при мольном соотношении дифенилолпропан карбонат гидрид, равно 1 2,1 0,02. Смесь нагревают до начала выделения CO_2 и затем медленно поднимают температуру до 220°C , поддерживая ее до прекращения выделения газа. Гидрид удаляют фильтрованием, а оставшуюся смесь подкисляют; при этом продукт получается в виде твердого осадка.

То же соединение получается при использовании 3-хлор-1,2-пропиленкарбоната¹²⁴:



Смесь дифенилолпропана, карбоната и едкого натра (щелочь добавляют постепенно) в мольном соотношении 1 2,1 2,04 кипятят в бензоле до окончания выделения CO_2 . Затем добавляют диоксан. Продукт промывают водой и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме (т. кип. 150°C при 30 мм рт. ст.).

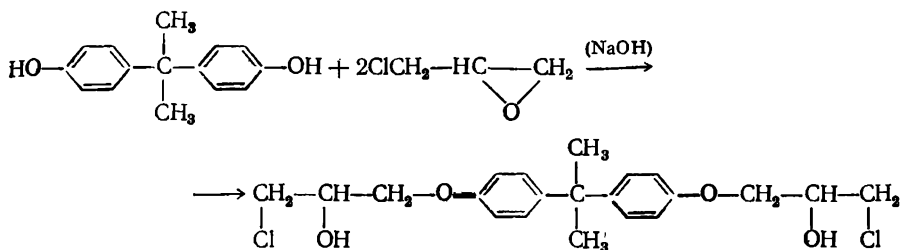
Глицидиловые эфиры дифенилолпропана. Эпоксидные полимеры. При конденсации эпихлоргидрина или различных диэпоксидов с двухатомными фенолами, в частности с дифенилолпропаном, получают соответствующие простые эфиры. Получение диглицидилового эфира дифенилолпропана



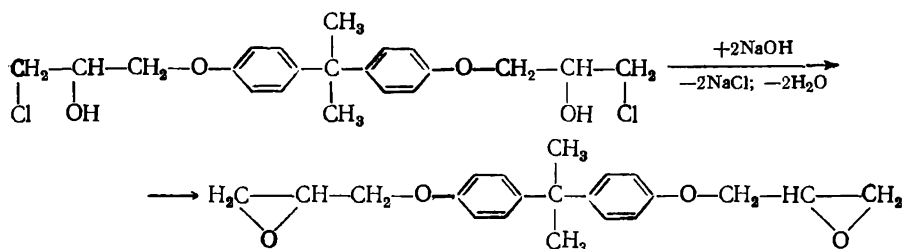
было описано Шлаком^{125, 126}. Для предотвращения полимеризации он использовал большой избыток эпихлоргидрина (20 моль на 1 моль дифенилолпропана). Реакцию вели в метанольном растворе щелочи без доступа воздуха. Вернер и Фаренхорст^{127, 128} применили значительно меньший избыток эпихлоргидрина (4 моль на 1 моль дифенилолпропана) и вместо метанольного раствора использовали водную щелочь. Щелочь постепенно добавляли в раствор дифенилолпропана в эпихлоргидрине. При $105-110^\circ\text{C}$ был получен диглицидиловый эфир в двух изомерных формах с т. кип. $210-230^\circ\text{C}$ (при 0,05 мм рт. ст.) и с т. кип. $230-240^\circ\text{C}$ (при 0,05 мм рт. ст.).

Кастан¹²⁹, получивший патент на способ синтеза нового вида полимеров на основе глицидиловых эфиров дифенилолпропана (названных эпоксидными), отмечал, что при конденсации дифенилолпропана с эпихлоргидрином в щелочной среде в зависимости от условий реак

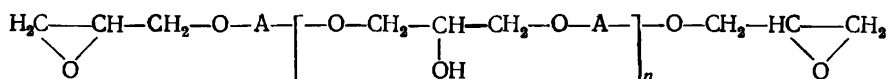
ции получают моно- или полимолекулярные производные. Взаимодействие эпихлоргидрина с дифенилолпропаном в щелочной среде протекает по схеме^{114, 133}:



Образующийся хлоргидрин в присутствии щелочи нестабилен и превращается в диглицидиловый эфир:

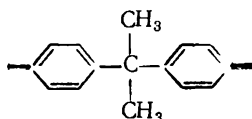


Получающийся диглицидиловый эфир отличается высокой реакционной способностью и может дальше взаимодействовать с фенольными гидроксилами дифенилолпропана, что приводит к полиэфиру следующего строения*:

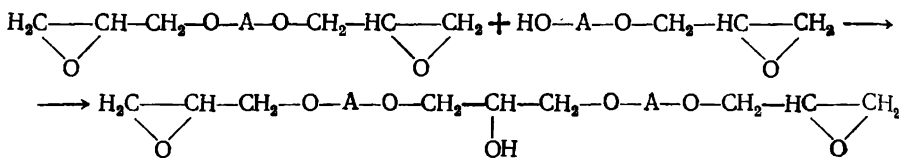


В таком полимерном диглицидиловом эфире имеются реакционно-способные эпоксидные группы на концах молекулярной цепи и вторичные гидроксильные группы, расположенные через определенные промежутки вдоль всей цепи. В действительности конечный продукт является результатом многих реакций, протекающих как одновременно, так и последовательно; при этом образуются смеси, содержащие хлоргидринные, фенольные и диольные группы. Могут происходить, например, следующие превращения^{114, 130-133}:

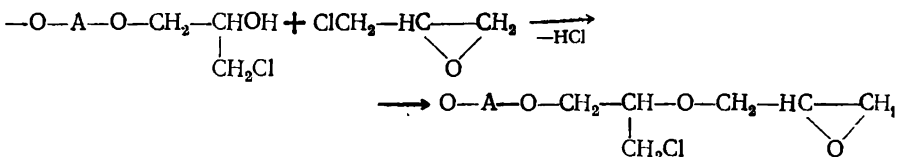
* Буквой А обозначен остаток дифенилолпропана:



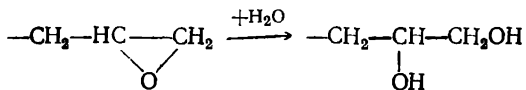
1) взаимодействие эпоксидных групп диглицидиловых эфиров с фенольными гидроксилами:



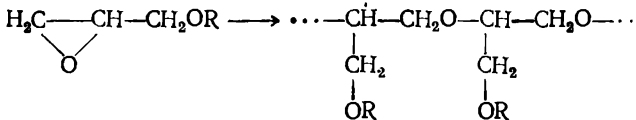
2) реакции вторичных гидроксильных групп хлоргидриновых эфиров с эпихлоргидрином:



3) частичный гидролиз эпоксидных групп с образованием диольных фрагментов:



4) полимеризация эпоксидных групп:



В зависимости от соотношения исходных компонентов и условий проведения процесса получают полиэфиры с молекулярным весом от 350 до 3800 и более.

Для получения низкомолекулярных полиэфиров дифенилолпропан и эпихлоргидрин берут в мольном соотношении от 1 до 10. Смесь подогревают до 60—70 °С и при этой температуре до бавляют водный раствор едкого натра в количестве, необходимом для связывания хлора, отщепляющегося от эпихлоргидрина^{11,12}.

Описан ряд способов, в которых получение низкомолекулярных продуктов, состоящих преимущественно из чистого диглицидилового эфира дифенилолпропана, осуществляется в две стадии. На первой стадии получают дихлоргидриновый эфир дифенилолпропана, а затем проводят его дегидрохлорирование едкими щелочами¹³³⁻¹³⁶. В одном из этих способов предлагается¹³⁵ нагревать 1 моль дифенилолпропана с 10 моль эпихлоргидрина в присутствии 1% триэтанолamina и 3% хлористого натрия (15%-ный водный раствор); дегидрохлорирование проводится 20%-ным водным раствором едкого натра в присутствии 0,12 моль трихлоргидринового эфира глицерина. Рекомендуется¹³⁶ непрерывный способ получения эпоксидных полиме-

ров в присутствии катализатора типа четвертичных аммониевых оснований, их солей, галогенидов щелочных металлов и третичных аминов (например, бензилтриметиламмонийхлорида, бромида лития и др.). Дегидрохлорирование проводится в присутствии гидроокисей щелочных металлов, цинка или алюминия. Описаны способы очистки диглицидилового эфира от высокомолекулярных примесей^{137, 138}.

Для получения полиэфиров повышенного молекулярного веса на 1 моль дифенилолпропана берут от 1,05 до 1,6 моль эпихлоргидрина¹¹².

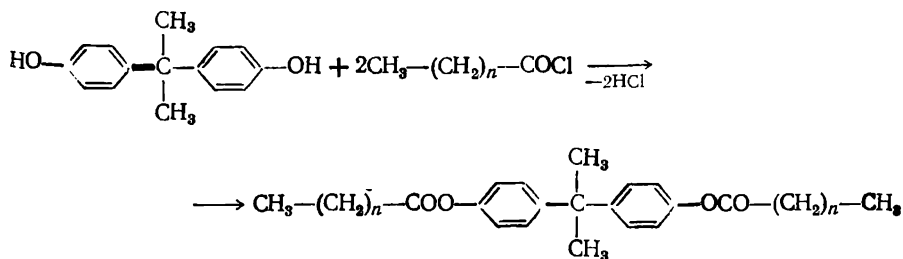
Глицидиловые полиэфиры (или, как их называют, эпоксидные полимеры), в особенности на основе многоатомных одно- и многоатомных фенолов, приобрели большое значение в технике. В чистом виде они используются редко. Для придания им ценных свойств обычно добавляют отвердители для перевода в неплавкое и нерастворимое состояние или модифицируют другими эпоксидными полимерами, жирными кислотами, а также высыхающими, полувсыхающими или невысыхающими маслами.

Для отверждения эпоксидных полимеров можно использовать амины и полиамины, кислоты и ангидриды кислот и другие агенты. Механизм действия одних отвердителей заключается в каталитическом воздействии на функциональные группы, причем сам отвердитель не входит в цепь полимера; другие отвердители взаимодействуют с эпоксидными или гидроксильными группами и сами включаются в полимерную цепочку.

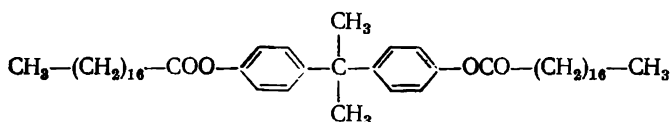
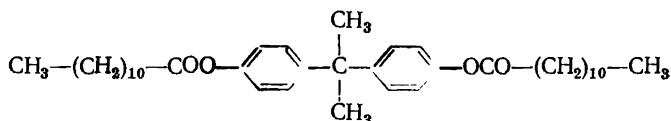
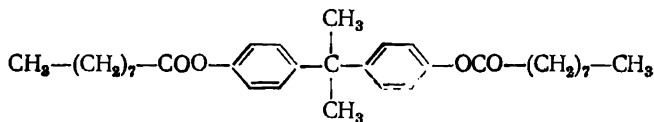
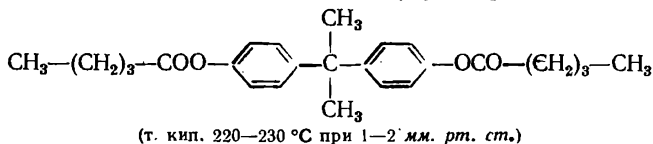
Несмотря на большое разнообразие полученных полиглицидиловых эфиров, в промышленном масштабе до сих пор в основном производятся только полиглицидиловые эфиры на основе дифенилолпропана.

Сложные эфиры дифенилолпропана. Дифенилолпропан, так же, как и одноатомные фенолы, не этерифицируется непосредственно карбоновыми кислотами. Сложные эфиры дифенилолпропана могут быть приготовлены действием ангидридов или галогенангидридов карбоновых кислот на щелочной раствор дифенилолпропана или на его раствор в пиридине.

Эфиры дифенилолпропана и жирных карбоновых кислот. Описано¹³⁹ получение сложных эфиров дифенилолпропана и кислот жирного ряда нагреванием дифенилолпропана с хлорангидридами этих кислот:



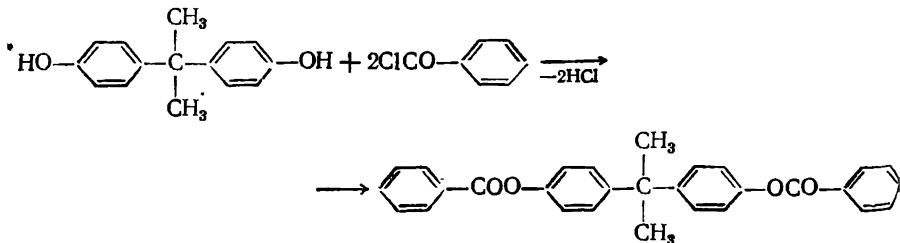
Полученные таким путем сложные эфиры приведены ниже:



(т. кип. 200 °C при 1—2 мм рт. ст.; т. пл. 40,5 °C)

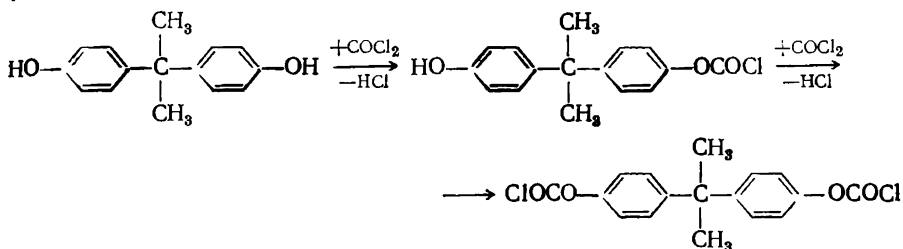
Этерификация дифенилолпропана обычно приводит к образованию диэфира. Чтобы получить моноэфир, т. е. соединение, этерифицированное лишь по одному из фенольных гидроксильных групп, рекомендуется¹⁴⁰ проводить селективный алкоголиз низшими спиртами (предпочтительно метанолом) в среде инертного растворителя (толуол, ксилол, анизол) в присутствии каталитических количеств алкоголятов щелочных металлов. Реакция проводится в безводной среде во избежание гидролиза образующегося моноэфира. После удаления солей, отгонки (в вакууме) растворителя и других летучих компонентов моноэфир отделяют от диэфира и остатка дифенилолпропана хроматографическим методом на окиси алюминия. Моноацетат дифенилолпропана, перекристаллизованный из смеси перхлорэтилена и петролейного эфира, имеет т. пл. 100—102 °C.

Эфиры дифенилолпропана и ароматических одноосновных кислот. При нагревании дифенилолпропана с избытком хлористого бензоила образуется дибензоильное производное¹:



Дибензоильное производное дифенилолпропана трудно растворимо в кипящем спирте и кристаллизуется из него в виде плоских блестящих игл (т. пл. 153,5 °С). Реакция образования этого производного может быть использована для идентификации дифенилолпропана.

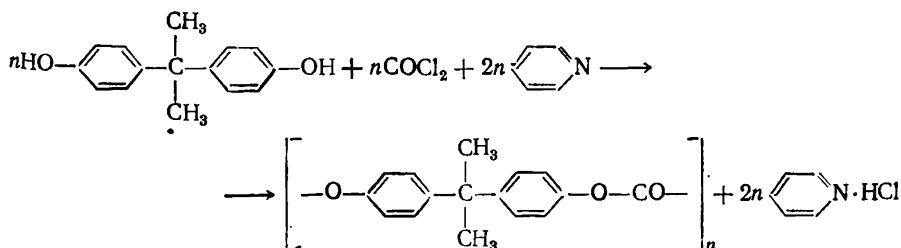
Полиэфиры дифенилолпропана и угольной кислоты. Поликарбонаты. Дифенилолпропан может реагировать с фосгеном, однако прямое фосгенирование дифенилолпропана при низких температурах протекает очень медленно. Повышение температуры до 150 °С приводит к заметному увеличению скорости реакции. При 80—200 °С под давлением и в присутствии катализаторов [амины или соли аминов $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{HCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и др.] образуются хлоругольные эфиры дифенилолпропана¹⁴¹:



В промышленности важное значение приобрели полиэфиры угольной кислоты и диоксисоединений (в качестве диоксисоединения обычно используется дифенилолпропан), которые называются поликарбонатами. Их синтезу уделяется большое внимание. Обобщение результатов работ в области химии и физики поликарбонатов можно найти в монографии Шнелла¹⁴².

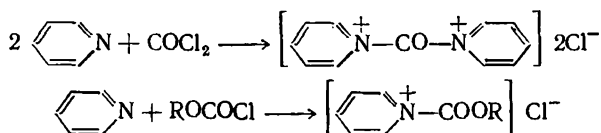
Реакция дифенилолпропана с фосгеном, ведущая к получению поликарбонатов, может быть осуществлена фосгенированием в растворе пиридина или поликонденсацией на поверхности раздела фаз с использованием водных растворов щелочных производных дифенилолпропана и раствора фосгена.

При фосгенировании дифенилолпропана в присутствии пиридина протекающую реакцию можно отразить следующей схемой:



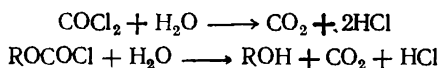
Пиридин играет, по-видимому, двоякую роль: он связывает хлористый водород, выделяющийся по реакции, и является катали-

заторм¹⁴². Пиридин и другие третичные амины (например, диметиланилин) с фосгеном и эфирами хлоругольной кислоты, которые получают на начальной стадии реакции, образуют ионные аддукты:



Эти аддукты обладают большей реакционной способностью по отношению к алифатическим и ароматическим оксисоединениям, чем соответствующие производные угольной кислоты¹⁴²⁻¹⁴⁴. При взаимодействии аддуктов с оксисоединениями получают эфиры угольной кислоты и гидрохлорид пиридина. Последний с фосгеном и эфирами хлоругольной кислоты не образует реакционноспособных соединений. Поэтому, как показано на схеме реакции, необходимо брать по крайней мере 2 моль пиридина на 1 моль дифенилолпропана. Для образования высокомолекулярного поликарбоната с хорошими свойствами необходимо вести реакцию в жидкой фазе, поэтому берется избыток пиридина по сравнению с рассчитанным количеством. Избыточное количество пиридина — дорогостоящего растворителя с неприятным запахом и токсичного — может быть заменено другим инертным растворителем.

Реакция проводится в безводной среде, так как вода гидролизует фосген и хлоругольные эфиры



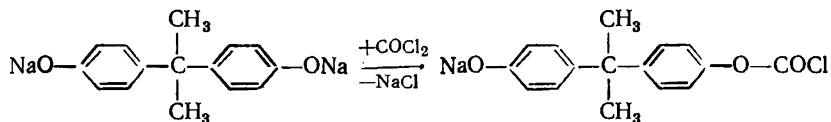
а также аддукты пиридина с фосгеном и хлоругольными эфирами.

Молекулярный вес получающегося поликарбоната в основном зависит от температуры, количества пиридина, скорости прибавления фосгена и присутствия веществ, обрывающих рост цепи. Избыток пиридина, а также медленное прибавление последних порций фосгена (5—10%) способствует образованию поликарбоната более высокого молекулярного веса¹⁴⁵.

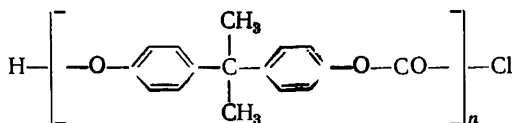
По способу фирмы General Electric¹⁴⁶ по окончании реакции раствор полимера промывают разбавленной соляной кислотой для превращения избытка пиридина в гидрохлорид и далее отделяют водную фазу, содержащую гидрохлорид пиридина. Поликарбонат выделяют из органической фазы в виде белого порошка при добавлении осадителя (например, алифатических углеводов), путем испарения растворителя или другими известными методами.

Еще одним способом синтеза поликарбонатов является поликонденсация на поверхности раздела фаз. При этом способе поликарбонат образуется в результате фосгенирования щелочных производных дифенилолпропана. Как отмечалось выше, в отсутствие пиридина реакция фосгена с дифенилолпропаном протекает очень медленно. Если в зоне реакции имеется вода, которая гидролизует фосген и

хлоругольные эфиры, образование поликарбоната вообще становится невозможным, так как при одних и тех же условиях фосген и эфиры хлоругольной кислоты реагируют с водой быстрее, чем с диоксисоединениями. Однако реакция фосгена с фенолятами щелочных металлов протекает очень быстро. При этом сначала образуется моноэфир хлоругольной кислоты



а затем поликарбонат низкого молекулярного веса с концевыми хлоркарбонатными группами:



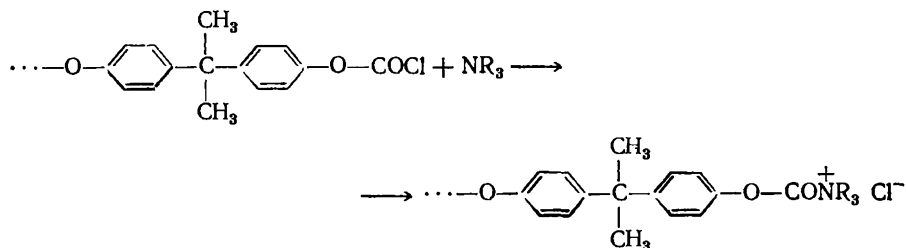
При взаимодействии таких низкомолекулярных соединений со щелочными производными дифенилолпропана получается высокомолекулярный поликарбонат.

Гидролиз фосгена и хлоркарбонатных групп может быть уменьшен введением фосгена в двухфазную смесь щелочного раствора дифенилолпропана и инертного несмешивающегося с водой растворителя или при взаимодействии раствора фосгена в инертном растворителе с раствором фенолята. Поликарбонат получается с лучшими свойствами в том случае, если в инертном растворителе растворим не только фосген, но и поликарбонат. В качестве инертного растворителя используются хлорированные алифатические углеводороды, например метиленхлорид¹⁴²

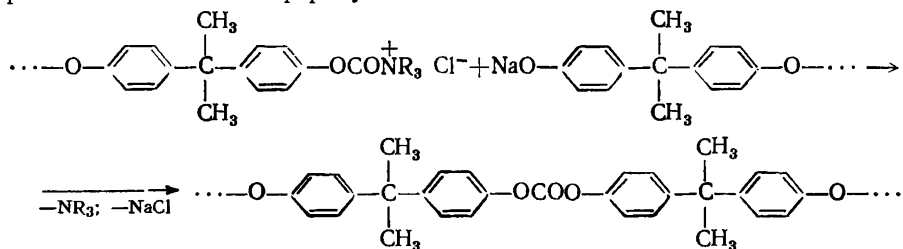
Для реакции применяют сильные щелочи (едкий натр, едкое кали); при этом щелочь берут в избытке ($\text{pH} > 10$)^{145, 147-150}. Со слабыми основаниями реакция протекает очень медленно и с образованием низкомолекулярных поликарбонатов¹⁵¹. Вследствие того что щелочные производные дифенилолпропана легко окисляются в щелочной среде с образованием окрашенных соединений, реакцию проводят в отсутствие кислорода. Кроме того, рекомендуется добавлять восстановители, например дитионат натрия¹⁴⁷

Реакция образования низкомолекулярных поликарбонатов с концевыми хлоркарбонатными группами протекает быстро, в то время как дальнейшее взаимодействие их со щелочными производными дифенилолпропана — медленно. Увеличение температуры выше 40 °C ускоряет реакцию, но это также способствует ускорению гидролиза фосгена и хлоркарбонатных групп и потому нежелательно. Ускорение реакции может быть достигнуто добавлением катализаторов — третичных аминов (триэтиламин, N,N-диметилциклогексиламин), четвертичных аммониевых оснований (гидроокиси тетраметиламмония и триэтилбензиламмония)¹⁵²⁻¹⁵⁴. Действие этих ка-

тализаторов объясняют образованием в органической фазе реакционноспособного солеобразного аддукта амина с хлоркарбонатным эфиром дифенилолпропана или с растущей поликарбонатной цепью¹⁴²:



Образовавшийся аддукт быстро реагирует со щелочным производным дифенилолпропана или с его фрагментом из растущей цепи с образованием полного эфира угольной кислоты:

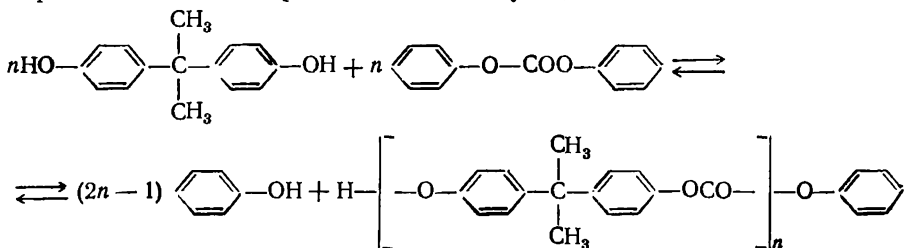


Выделяющийся при этом амин снова взаимодействует с фосгеном или хлоркарбонатными группами, давая аддукт.

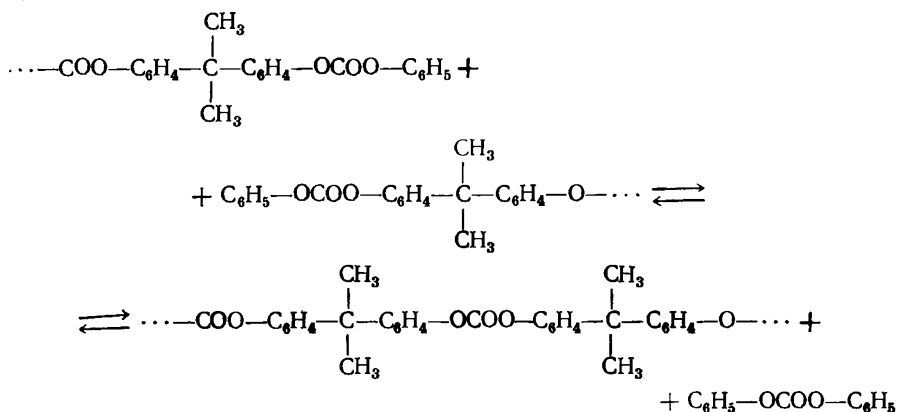
В качестве катализатора поликонденсации могут быть использованы также четвертичные фосфониевые и арсониевые и третичные сульфониевые соединения¹⁵⁵. Катализаторы обычно вводят по окончании первой стадии, т. е. после образования поликарбонатов с концевыми хлоркарбонатными группами, которое протекает достаточно быстро и в отсутствие катализаторов.

Вместо фосгена при поликонденсации на поверхности раздела фаз можно использовать бис-хлоругольный эфир дифенилолпропана, трихлорметилловый эфир хлоругольной кислоты (дифосген), бис-хлорметил- или бис-трихлорметилкарбонат дифенилолпропана¹⁴².

К поликарбонатам приводит также переэтерификация диарилкарбонатов, в частности дифенилкарбоната, дифенилолпропаном, которая может быть представлена следующей схемой:



Эта реакция до 280 °С протекает очень медленно. Небольшое ускоряющее действие оказывают кислотные катализаторы, однако наиболее эффективны вещества основного характера: щелочные и щелочноземельные металлы и их окислы, а также гидриды, амиды, окислы других металлов (цинка, свинца, сурьмы)^{147, 156}. Условия проведения переэтерификации следующие¹⁴². Вследствие того что переэтерификация является равновесной реакцией, для получения высокомолекулярного поликарбоната с высокими выходами необходимо удалять образующийся фенол из реакционной смеси. Реакцию проводят при 150—300 °С в вакууме. Основное количество фенола удаляется до 210 °С и при остаточном давлении 20 мм рт. ст. Затем давление понижают до 0,2 мм рт. ст., а температуру повышают до 280 °С. При этом удаляются остатки фенола, а образовавшийся на первой стадии низкомолекулярный поликарбонат с концевыми фенолкарбонатными группами превращается в высокомолекулярный поликарбонат:



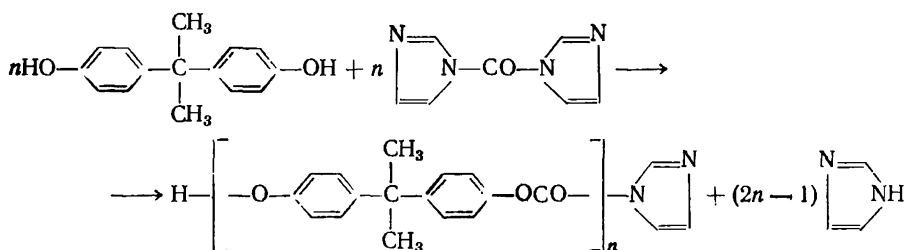
Эта стадия протекает с достаточной скоростью только выше 250 °С и ускоряется катализаторами в значительно меньшей степени, чем первая.

Как известно, выше 150 °С в присутствии щелочных катализаторов дифенилолпропан частично расщепляется до фенола и *n*-изопропенилфенола. Последний легко полимеризуется и вступает в реакции присоединения, что приводит к образованию нежелательных продуктов. В результате получается окрашенный нерастворимый полимер. Как указывалось выше, причиной малой термостабильности дифенилолпропана является наличие свободной оксифенильной группы. Сложные и простые бис-эфиры значительно устойчивее. Поэтому рекомендуется брать небольшой избыток дифенилкарбоната и предотвращать его удаление при отгонке фенола. В этом случае даже при высоких температурах разложения дифенилолпропана не происходит.

По окончании процесса продукт представляет собой почти бесцветный, очень вязкий расплав, который при охлаждении превра-

щается в светлый, прозрачный, упруго-вязкий полимер. Вязкость расплавов при 300 °С настолько высока, что полиэфиры с молекулярным весом выше 50 000 не могут быть получены в реакторах с обычными системами перемешивания. Поэтому метод переэтерификации используется только для получения поликарбонатов с молекулярным весом менее 50 000.

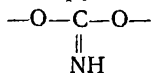
Дифенилолпропан может взаимодействовать с N,N'-карбонилдиимидазолом, что также приводит к поликарбонатам. Штааб¹⁵⁷ впервые синтезировал замещенный диамид угольной кислоты — N,N'-карбонилдиимидазол — взаимодействием имидазола с фосгеном. Автор исследовал также реакционную способность этого соединения и нашел, что оно легко реагирует с алифатическими и ароматическими окси- и аминсоединениями и может быть использовано для связывания amino- и оксигрупп этих соединений с карбонильным остатком, так же, как и фосген. Реакцию N,N'-карбонилдиимидазола с дифенилолпропаном можно записать так¹⁵⁸⁻¹⁶⁰:



Воды в реакционной среде быть не должно, так как N,N'-карбонилдиимидазол гидролизуетсЯ даже во влажном воздухе (с образованием двуокиси углерода и имидазола)¹⁵⁷. Реакция поликонденсации проводится в инертных растворителях (тетрагидрофуран, метиленхлорид)¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. Образующийся имидазол по окончании реакции удаляют из раствора поликарбоната экстракцией соляной кислотой и водой или другим способом, так как его присутствие даже в небольших количествах приводит к потемнению и разложению поликарбоната в процессе переработки. Реакции ди-(4-оксифенил)-алканов с N,N'-карбонилдиимидазолом в расплаве приводят к получению окрашенных низкомолекулярных поликарбонатов вследствие разложения бис-фенолов и поликарбонатов имидазолом^{142, 158-160}. В настоящее время этот способ получения поликарбонатов промышленного применения не имеет.

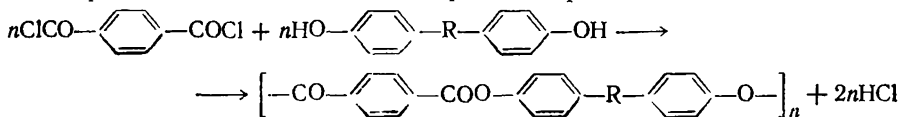
Для придания поликарбонатам специфических свойств в реакцию вводится третий компонент (помимо дифенилолпропана и фосгена), благодаря чему получают смешанные поликарбонаты. Так, описаны смешанные поликарбонаты на основе дифенилолпропана и гидрохинона (или резорцина)¹⁶¹. Получены смешанные поликарбонаты, содержащие эфирные группы угольной кислоты и уретановые группы^{162, 163}. Отмечается¹⁶⁴, что поликарбонатуретаны более стойки к гидролизу, чем обычные поликарбонаты.

Смешанные поликарбонаты, в которых часть карбонатных групп заменена иминокарбонатными группами

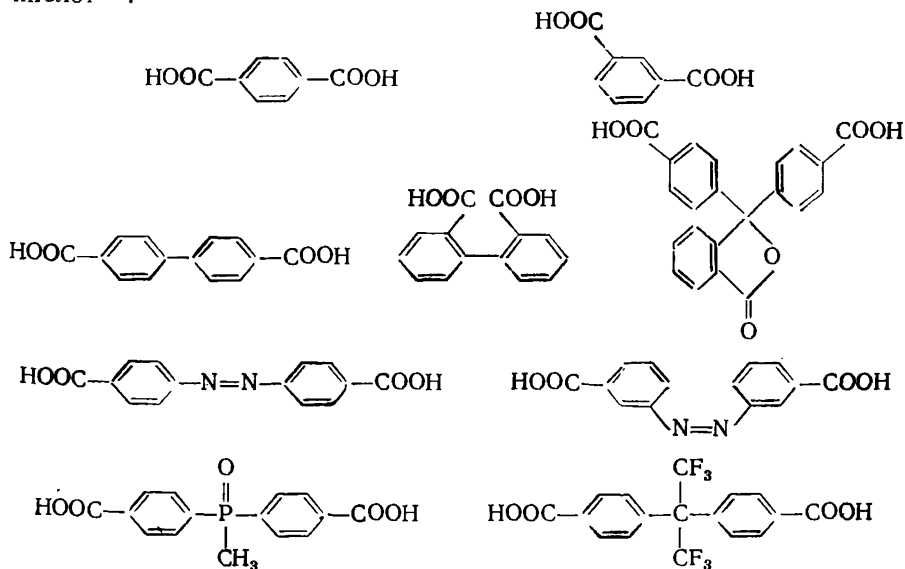


получаемые при поликонденсации дифенилолпропана с фосгеном и хлорцианом, отличаются более низкой температурой плавления, чем соответствующие поликарбонаты на основе дифенилолпропана¹⁶⁶. Смешанные поликарбонаты с силоксановыми группами $\text{—O—SiR}_2\text{—O—}$, получаемыми введением помимо фосгена органо-дигалогенсиланов, например диметилдихлорсилана, отличаются значительно более низкой температурой плавления^{166, 167}

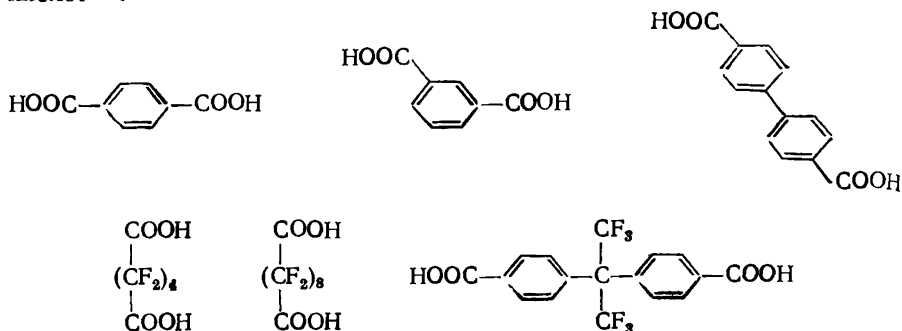
Полиэфиры дифенилолпропана и ароматических двухосновных кислот. Полиарилаты. Полиэфиры различных дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов носят название полиарилатов. В качестве двухатомного фенола в синтезе полиарилатов может быть использован дифенилолпропан¹⁶⁸. Коршак, Виноградова и др. получили большое число полиарилатов взаимодействием дихлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами, в частности с дифенилолпропаном:



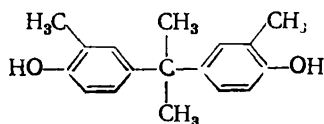
Реакцию можно проводить в расплаве^{169, 170}, в растворе¹⁷¹ или же путем межфазной поликонденсации^{172, 173}. Получены полиарилаты дифенилолпропана и следующих ароматических двухосновных кислот¹⁶⁸:



Получены, кроме того, полиарилаты на основе перфторированного по метильным группам дифенилолпропана и следующих дикарбоновых кислот¹⁶⁸:



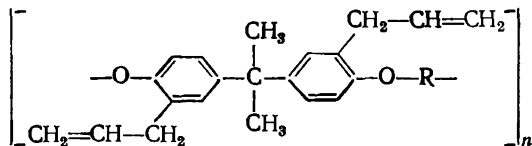
Описаны также полиарилаты на основе диметильного производного дифенилолпропана



и изо- и терефталевых кислот¹⁶⁸.

Для придания полиарилатам термореактивных свойств в цепь макромолекулы полиарилата могут быть введены остатки многоатомных спиртов, таких, как глицерин, триметилолпропан или пентаэритрит^{172, 174-177}. Вследствие наличия свободных гидроксильных групп такие полиарилаты способны при термической обработке переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Начиная с 1963 г. появился ряд сообщений о синтезе и свойствах ненасыщенных полиарилатов, содержащих при ароматических ядрах аллильные группы^{178, 179}. Такие полиарилаты были получены поликонденсацией дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диаллильным производным дифенилолпропана — 2,2-бис-(4'-окси-3'-аллилфенил)-пропаном — или со смесью этого диаллильного производного с фенолфталенином, дифенилолпропаном и другими двухатомными фенолами. Структура этих полиарилатов можно представить формулой:



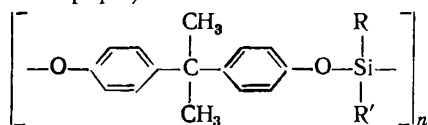
где R — остаток двухосновной кислоты. В частности, были использованы изо- и терефталевая кислоты.

Благодаря наличию ненасыщенных группировок в полимерной цепи таких полиарилатов можно проводить поперечное связывани

цепей (и благодаря этому отверждение), а также прививку различными мономерами (аллилметакрилатом, метакрилат-2-аллилфенолом, стиролом, метилметакрилатом и др.) для модифицирования получающихся полимеров¹⁷⁹⁻¹⁸³.

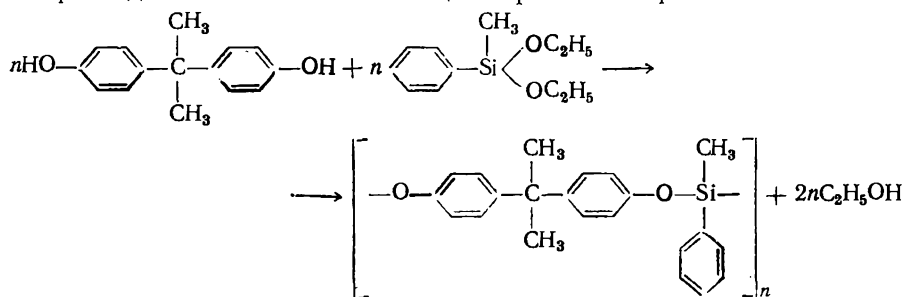
Ненасыщенные полиарилаты могут быть получены также поликонденсацией дифенилолпропана с дихлорангидридами ненасыщенных дикарбоновых кислот (например, фумаровой)¹⁸⁴ или совместной поликонденсацией дихлорангидрида дикарбоновой кислоты с дифенилолпропаном и *o*-аллилфенолом¹⁸⁵. Такие ненасыщенные полиарилаты способны отверждаться сами по себе при нагревании или за счет сшивания с помощью винильных мономеров¹⁸³.

Кремнийсодержащие полиэфирь дифенилолпропана. Получены¹⁸⁶ кремнийсодержащие продукты поликонденсации (полиэфирь)



где R и R' — одинаковые или различные алифатические или ароматические остатки. По патенту¹⁸⁶ для получения подобного продукта использовали дифенилолпропан и силаны общей формулы $\text{RR}'\text{SiX}_2$, где X — атом галогена, ацилокси- или аминогруппа, в которой атомы водорода замещены углеводородными остатками C_{1-4} . Реакция проводится с постепенным повышением температуры до 200 °C в присутствии катализаторов, в качестве которых используют амины (например, дибутиламин), фосфины и другие агенты.

В работе¹⁸⁷ описана поликонденсация дифенилолпропана с метилфенилдиэтоксисилом. Реакция протекает при 150—180 °C:



Кремнийсодержащие полимеры получены также при перэтерификации полиорганосилоксанов, содержащих концевые бутокси-ные группы, дифенилолпропаном¹⁸⁸.

После рассмотрения всех перечисленных превращений можно заключить, что химические свойства дифенилолпропана благодаря наличию в нем гидроксильных групп и бензольных ядер аналогичны свойствам фенола: он является слабой кислотой, образует простые

и сложные эфиры, легко вступает в реакции конденсации и т. д. Но наличие в дифенилолпропане двух оксифенильных радикалов, связанных через алифатическую цепочку, определяет и некоторые его специфические свойства. Взаимное влияние этих радикалов проявляется в том, что каждый из них как бы служит электроноакцепторным заместителем для другого. Вследствие этого у дифенилолпропана наблюдается некоторое увеличение кислотности³⁰ по сравнению с фенолом. Смещение электронов от гидроксильной группы через бензольное ядро к четвертичному углеродному атому алифатической цепочки обуславливает разрыхление связи этого углеродного атома с оксифенильными радикалами и приводит к расщеплению молекулы дифенилолпропана под влиянием высокой температуры, кислот, щелочей, солей диазония, азотистой кислоты. Разложение дифенилолпропана является сопутствующей или преобладающей реакцией при его гидрировании на некоторых катализаторах, при алкилировании алкилгалогенидами по реакции Фриделя — Крафта, при алкилировании алкенами в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , BF_3 , *n*-толуолсульфокислота и др.).

ПРИМЕНЕНИЕ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Ниже описано применение дифенилолпропана и его производных в промышленности, а также те пути использования, которые пока не реализованы на практике, но могут оказаться перспективными.

Основным потребителем дифенилолпропана является производство эпоксидных полимеров и поликарбонатов.

Эпоксидные полимеры обладают высокой адгезией, химической стойкостью, твердостью, эластичностью, высокими электроизоляционными показателями, светостойкостью¹⁸⁹⁻¹⁹¹. На их основе готовят лаки и краски, клеи для различных материалов, заливочные и прессовочные материалы, смолы, слоистые пластики и др. Эпоксидные полимеры можно модифицировать, сочетая их с другими продуктами (феноло-формальдегидными полимерами, амидо- и аминоксоединениями, с алкидными полимерами и др.), что обеспечивает широкие возможности варьирования свойств изготавливаемых из них материалов. Одной из главных областей применения эпоксидных полимеров является изготовление покрытий для аппаратов, работающих в условиях большой влажности и действия концентрированных растворов щелочи и других химикатов, приготовление защитных лакокрасочных покрытий и др. Они применяются в электротехнике и электронике, в строительном и дорожном деле. Перспективным направлением использования является изготовление коррозионностойких труб и резервуаров.

Поликарбонаты в промышленном масштабе начали производить^{190, 192-194} с 1959 г. Преимуществами этих полимеров являются высокая ударопрочность, эластичность, отсутствие остаточных де

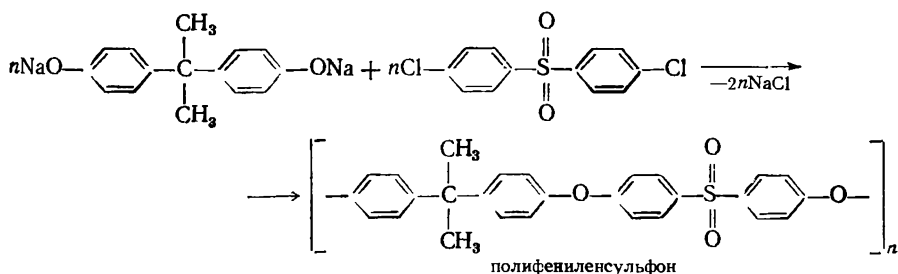
формаций при нагрузках, термостойкость, хорошие электрические свойства, оптическая прозрачность, низкое влагопоглощение, коррозионная стойкость, высокая стойкость к старению. Кроме того, поликарбонаты биологически неактивны и не имеют запаха; изделия из них хорошо окрашиваются и их легко чистить.

Из поликарбонатов можно получать пленки и волокна, перерабатывать в изделия разными методами. Поликарбонаты в качестве конструкционного материала успешно конкурируют с металлом, древесиной, стеклом. Потребителями поликарбонатов являются электротехническая и электронная промышленность, производство изделий технического и бытового назначения, где поликарбонаты вытесняют металлы; их используют в производстве пленочных и листовых материалов, а также красок и покрытий.

В 1962 г. появился новый вид полимеров — феноксисмолы, выпускаемые фирмой Union Carbide^{7, 194}. Так же как и эпоксидные полимеры, их готовят из дифенилолпропана и эпихлоргидрина. Однако они имеют другую молекулярную структуру и соответственно другие физические свойства. Они отличаются более высоким молекулярным весом и не требуют отвердителя. Феноксисмолы стойки к кислотам и щелочам, отличаются высокой пластичностью. Основная область их применения — изготовление покрытий (для металлов, дерева, бумаги, картона) и клеев (для металлов, дерева, синтетических материалов, стекла, керамики).

Примерное распределение дифенилолпропана между главными его потребителями в США такое⁷: 63% — эпоксидные полимеры, 25% — поликарбонаты, 12% — феноксисмолы и др.

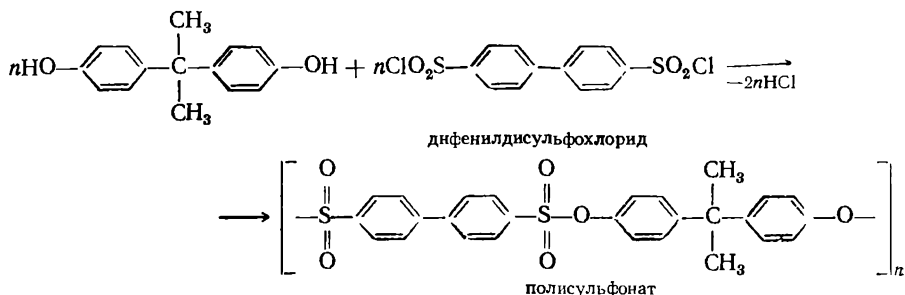
В 1965 г. фирма Union Carbide начала промышленное производство термопластичных полимеров — полифениленсульфонов на основе дифенилолпропана (в виде дианатриевого производного) и 4,4'-дихлордифенилсульфона¹⁹⁵⁻¹⁹⁷:



Эти полимеры длительно сохраняют свои свойства при нагревании и имеют низкую ползучесть. Они загораются в пламени, но при удалении огня гаснут (самозатухают). Их расплавы стабильны и могут многократно перерабатываться, стойки к действию кислот, щелочей и масел и имеют хорошие электроизоляционные свойства.

Новые полиэфиры, содержащие серу (полисульфонаты), разработала фирма Borg Warner¹⁹⁵ на основе дифенилолпропана и аромати-

ческих дисульфохлоридов — одних или в сочетании с хлорангидридами карбоновых кислот (изофталевой или терефталевой):

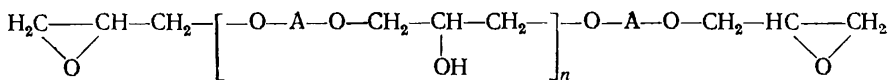


Эти термопласты отличаются прозрачностью, хорошими электрическими свойствами и могут быть использованы до 175 °С. Из них можно делать пленки, покрытия, волокна.

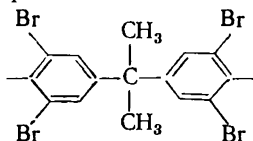
Получающиеся на основе дифенилолпропана феноло-формальдегидные смолы находят широкое применение для изготовления различных масляных лаков как для наружных, так и для внутренних покрытий, нитролаков, лаков на основе хлоркаучука, изоляционных лаков и др.^{112, 198.}

Дифенилолпропан является стабилизатором и антиокислителем поливинилхлорида^{199–203}, полиэтилена²⁰⁴, нейлона²⁰⁵, полипропилена²⁰⁷, теплостойких резин²⁰⁸, масел²⁰⁶. Для стабилизации различных материалов дифенилолпропан можно применять в смеси с тиомочвиной и др.^{209–212.}

На основе галогенпроизводных дифенилолпропана получены полимеры, обладающие весьма ценным свойством самозатухания. Таким свойством отличаются эпоксидные смолы, приготовленные на основе тетрабром- или тетрахлорпроизводных дифенилолпропана и имеющие строение^{213–216}:



где А — остаток такого строения:



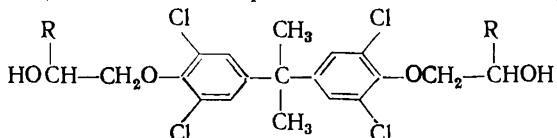
Будучи смешаны с обычной эпоксидной смолой, они придают ей свойство самозатухания²¹⁵

При смешении диглицидиловых эфиров тетрагалогенпроизводных дифенилолпропана с глицидиловыми эфирами алифатических многоатомных спиртов (триметилолпропана, бутандиола-1,4 и др.)²¹⁶ получаются жидкие композиции, которые можно использовать для приготовления отливок, листов, волокон и др. Отверждаются они

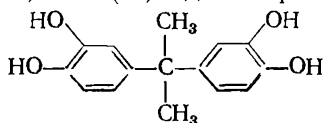
теми же агентами, что и обычные эпоксидные смолы. Достоинством пластических материалов, получаемых на их основе, тоже является негорючесть.

На основе галогенпроизводных дифенилолпропана получают и самозатухающие поликарбонаты^{83, 217, 218}. Они имеют пониженную водо- и паропроницаемость и повышенные электроизоляционные свойства, вследствие чего могут быть применены, например, для изготовления конденсаторной пленки²¹⁸.

Самозатухающие ненасыщенные полиэфиры готовят из тетрагалогензамещенных ди-О-алкилпроизводных дифенилолпропана такого строения (R — атом водорода или алкил C₁—C₅)^{118, 119}:



Галогенпроизводные дифенилолпропана, в частности трихлор-, тетрахлор- и декахлордифенилолпропан, рекомендуются⁸⁷ в качестве стабилизаторов (против старения под влиянием тепла, холода, кислорода, влаги, света) для полиамидов (капрона) и как регуляторы полимеризации в полиамидах. Отмечается⁸⁴, что с алкенилэфирами хлоругольной кислоты галогенпроизводные дифенилолпропана образуют ненасыщенные диэфиры, которые при полимеризации дают малоусадочные термореактивные полимеры, пригодные для формования. На основе дигалогенпроизводных дифенилолпропана может быть получен 2,2-бис-(3',4'-диоксифенил)-пропан



который является стабилизатором органических продуктов, склонных к старению при хранении или при эксплуатации, в частности крекинг-бензина и полимер-бензина⁸⁵. Многие галогенпроизводные дифенилолпропана обладают фунгицидной^{219, 220} и физиологической активностью²²¹⁻²²⁵. Имеются сообщения и о других возможных областях применения галогенпроизводных дифенилолпропана²²⁶⁻²²⁹.

В последнее время приобретают большое значение и другие производные дифенилолпропана — оксипропилированный дифенилолпропан²³⁰⁻²³⁴ (стр. 34) и полностью гидрированный дифенилолпропан²³⁵⁻²⁴⁰ (стр. 12).

На их основе готовят полиэфиры, отличающиеся интересными свойствами. Обычно при синтезе ненасыщенных полиэфиров в качестве исходных компонентов используют фумаровую кислоту или малеиновый ангидрид, фталевую кислоту и пропиленгликоль, к которому иногда добавляют в небольших количествах диэтиленгликоль. Отверждают такой полиэфир путем сополимеризации ненасыщенных звеньев цепи со стиролом. Если вместо пропиленгликоля

используют оксиалкилированный или гидрированный дифенилолпропан, получают полиэфиры с высокой химической стойкостью^{230, 231, 237-241}.

Полиэфиры на основе оксиалкилированного дифенилолпропана применяются в основном в виде слоистых пластиков, как покрытия для металлов или других конструкционных материалов и в виде литых изделий. Они могут найти широкое применение в химической, целлюлозной, бумажной, нефтяной и текстильной промышленности, а также в гальванотехнике.

Большим преимуществом использования таких полиэфиров в промышленности является то, что конструкции из них легки, их можно изготавливать отдельными частями и монтировать непосредственно на месте; для соединения таких деталей не требуется открытого огня, что позволяет вести сборку вблизи легко воспламеняющихся материалов, не прерывая основного производства. Применение конструкций из армированных полиэфирных смол позволяет значительно сэкономить средства по сравнению с использованием металлических конструкций, футерованных нержавеющей сталью. В США эти полиэфиры выпускаются²³¹ фирмой Atlas Chemical Industries под названием атлак 382.

Оксиалкилированный дифенилолпропан выпускается голландской фирмой Ketjen под торговым названием дианол 33; основное направление его использования — производство полиэфиров.

Описаны²⁴⁰ также высокоплавкие термопластичные жирно-ароматические поликарбонаты на основе оксиалкилированного дифенилолпропана.

Гидрированный дифенилолпропан и ненасыщенные полиэфиры на его основе выпускаются в США²⁴² (Monsanto Chemical), в ФРГ²⁴³ (Farbenfabriken Bayer). Полиэфиры гидрированного дифенилолпропана и тримеллитовой²⁴⁴ или гемимеллитовой кислоты²⁴⁵ рекомендуются для изготовления электроизоляционных покрытий. На основе гидрированного дифенилолпропана и тримеллитового ангидрида в смеси с ангидридом другой карбоновой кислоты (например, янтарной) получен полиэфир, содержащий группы —COOH. Его можно использовать как отвердитель эпоксидных полимеров²⁴⁶. Гидрированный дифенилолпропан можно применять и для получения эпоксидных полимеров^{247, 248}.

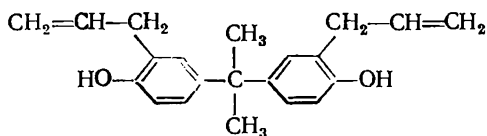
Поликарбонаты, полученные перэтерификацией этиленкарбоната или его гомологов (4-метил- или 4-этил-1,3-диоксолана-2) гидрированным (или оксиэтилированным) дифенилолпропаном²⁵⁰, имеют высокий молекулярный вес (20 000—50 000) и могут быть использованы как лаковые покрытия, отличающиеся стабильностью к ультрафиолетовому свету. Поликарбонаты, содержащие в цепочках, помимо дифенилолпропановых звеньев, звенья гидрированного дифенилолпропана, особенно пригодны для получения отливкой толстых прозрачных пленок и больших форм²⁵¹; они лучше, чем обычные поликарбонаты, растворяются во многих органических растворителях; их рекомендуют в качестве электроизоляционных материа-

лов²⁵². Для получения поликарбонатов гидрированный дифенилолпропан используют также в сочетании с различными дифенолами, алифатическими и циклоалифатическими диоксисоединениями и с бис-фенолсульфонами^{253, 254}.

Сообщается об использовании гидрированного дифенилолпропана для получения полиуретанов^{255, 256}, алкидных полимеров²⁵⁷, сложных эфиров хинондиазидсульфоновых кислот, являющихся светочувствительными материалами и используемых в литографии²⁵⁸, и других полимеров^{259, 260}.

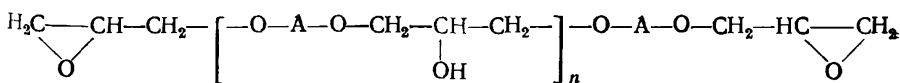
Полимерные фосфорсодержащие эфиры, для синтеза которых используют дифенилолпропан или гидрированный дифенилолпропан, являются огнестойкими агентами, стабилизаторами, пластификаторами; их можно применять для приготовления фибр и др.²⁶¹.

Описан целый ряд интересных и перспективных направлений использования диаллилдифенилолпропана — диаллилдиана:

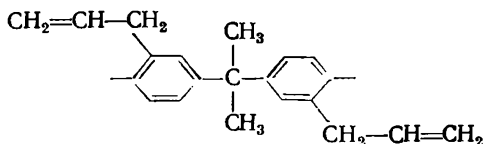


Как было показано выше, он может служить сырьем для изготовления ненасыщенных полиарилатов, обладающих высокой термостойкостью (большинство полиарилатов выдерживает нагревание до 400 °С без разрушения²⁶²). Полиарилатные пленки имеют хорошие механические свойства и сохраняют их при 200 °С и выше, являясь при этом хорошими электроизоляционными материалами^{263, 264}. Полиарилаты легко перерабатываются прессованием и дают термостойкие электроизоляционные материалы²⁶⁵, которые могут получить весьма широкое применение в разных областях техники.

На основе диаллилдиана и эпихлоргидрина получены полиглицидиловые эфиры^{76, 266}:



где А — остаток такого строения:



Благодаря наличию эпоксидных, гидроксильных и аллильных групп такие олигомеры способны давать пространственные структуры. Они могут сополимеризоваться с различными веществами²⁶⁶. Полимеры на основе диаллилдиана и эпихлоргидрина отличаются от обычных эпоксидных полимеров хорошей растворимостью в углево-

дородных растворителях (ксилоле и др.) и хорошей совместимостью с алкидными полимерами и модифицированными алкидными полимерами; образуют пленки с высокой адгезией и твердостью, стойкие к щелочам. Такие пленки можно использовать для покрытия различных материалов как в декоративных целях, так и для защиты поверхностей.

На основе диаллилдиана и некоторых дигалогенсодержащих этерифицирующих агентов (*n*- или *m*-ксилилендихлорид, 2,2-дихлордиизопропиловый эфир, 2,2-дихлордиэтиловый эфир) получают полиэфирные смолы, высыхающие на воздухе и пригодные для изготовления покрытий, стойких к щелочам⁷⁸.

Диаллилдиан благодаря наличию аллильной группы может быть использован для сшивания линейных макромолекул поликарбонатов. Такие поликарбонаты при нагревании на воздухе превращаются в неплавкие и нерастворимые вещества с хорошими механическими и электрическими свойствами²⁶⁷⁻²⁶⁹. Их можно использовать для получения покрытий, высыхающих на воздухе или спекающихся в печах, а также как литьевые или формующиеся материалы. Если содержание диаллилдиана в таком смешанном полимере не превышает 10 мол. %, масса способна плавиться и ее можно перерабатывать экструзией²⁷⁰.

Для алкилпроизводных дифенилолпропана основным направлением использования является стабилизация различных материалов. *трет*-Бутилзамещенные дифенилолпропана могут быть использованы как неокрашивающие антиоксиданты каучуков⁷⁰⁻⁷², турбинного масла и крекинг-бензина⁶⁹. Добавки 2,2-бис-(3'-бутил-4'-оксифенил)-пропана и 2,2-бис-(3'-изопропил-4'-оксифенил)-пропана к полиэфиру делают последний устойчивым к термическому окислению; стабилизированный таким же образом полиэтилен является нетоксичным и может быть использован для упаковки пищевых продуктов²⁷¹. 2,2-Бис-(3'-*трет*-бутил-4'-оксифенил)-пропан является хорошим неокрашивающим антиоксидантом для полистирола, бактерицидным агентом, а также может быть использован для синтеза смол типа феноло-формальдегидных²⁷².

Карбоксилированный дифенилолпропан может служить исходным веществом для получения полиамидов и эпоксидных полимеров; его эфиры, в частности 2,2-бис-(3'-карбобутоксиг-4'-оксифенил)-пропан, рекомендуются в качестве пластификаторов для поливинилхлорида¹⁰⁸.

Некоторые производные дифенилолпропана могут быть использованы как отвердители эпоксидных полимеров^{273, 274}.

Описан целый ряд и других возможных направлений использования дифенилолпропана и его производных²⁷⁵⁻²⁸⁵.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дианин А. П., ЖРФХО, 23, вып. 7, 488 (1891).
2. Greth A., Chem. Zeit. u. Chem. Appar., 91, № 11, 357 (1967).
3. Japan Chem. Week, 8, № 389, 2 (1967).

4. Japan Chem. Week, 8, № 387, 1 (1967).
5. Chem. Eng. News, № 19, 92 (1963).
6. Chem. Eng. News, № 22, 35 (1963).
7. Sherwood P. W., Brennst. Chem., 46, № 6, 165 (1965).
8. Chem. Age, 89, № 2270 (1963).
9. Хим. пром. за рубежом, вып. 9 (33), 74 (1965).
10. Chem. Age, 97, № 2516 (1967).
11. Chem. Week, 53, 1/IV—1970.
12. Chem. Age, 88, № 2255 (1962).
13. Hanzlik V., Hanzlik M., Babická V., Chem. Prům., 6 (31), № 5, 201 (1956).
14. Chemische Industrie, 21, № 6, 391 (1969).
15. Стэлл Д. Р., Таблицы давления паров индивидуальных веществ, Издательский, 1949.
16. Hubbard W. N., Knowlton J. W., Huffman H. M., J. Am. Chem. Soc., 70, № 10, 3259 (1948).
17. Reid E. E., Wilson E., J. Am. Chem. Soc., 66, № 6, 967 (1944).
18. Richards R. E., Thompson H. W., J. Chem. Soc., 1947, 1260.
19. Лаврушин В. Ф., ДАН СССР, 86, № 2, 310 (1952).
20. Филиппов М. П., Иволга Н. Ф., Журн. ВХО им. Менделеева, 9, № 2, 234 (1964).
21. Forgy A., Chim. e ind., 40, № 9, 727 (1958).
22. Gulf Research Development, пат. США 2862976, 1958 г.
23. Allied Chemical, англ. пат. 910490, 1962 г.
24. Gulf Research Development, пат. США 2829175, 1958 г.; С. А., 52, 15587e (1958).
25. Чехосл. пат. 106547, 1963 г.
26. Шумская Н. И., в сб. «Токсикология новых промышленных химических веществ», вып. 2, Медгиз, 1961, стр. 50.
27. Федянина В. Н., Гигиена и санитария, № 7, 25 (1968).
28. Каррер П., Курс органической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 546.
29. Deal W. Z., Wulld G. E. A., Anal. Chem., 27, 51 (1955).
30. Веровская З. Н., Клименко М. Я. и др., Нефтехим. и нефтеперераб., в печати.
31. Oil, Paint a. Drug Report., 196, № 5, 9 (1969).
32. Экономика пром., реф. сб. В235 (1969); Хим. пром. за рубежом, Изд. НИИТЭХим, № 10, 17 (1970).
33. Дианин А. П., ЖРФХО, 23, вып. 7, 533 (1891).
34. Braun V. J., Ann., 472, 1 (1929).
35. Corson B. B., Heintzelman W. J. et al., J. Org. Chem., 23, № 4, 544 (1958).
36. Вайсер В. Л., Рябов В. Д., Пирятинский Б. М., ДАН СССР, 132, № 2 (1960).
37. Farbenfabriken Bayer, бельг. пат. 503367, 1960 г.
38. Schnell H., Grimm H., Angew. Chem., 75, № 16, 662 (1963).
39. Алиев С. М., Измайлов Р. Г., Вайрамов М. Р., Азерб. хим. ж., № 5, 56 (1967); С. А., 69, 67031d (1968).
40. Farbenabriken Bayer, пат. ФРГ 1094759, 1961 г.; С. А., 55, 22239c (1961).
41. Герм. пат. 467640, 1928 г.
42. Герм. пат. 479352, 1929 г.
43. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1105428, 1961 г.; С. А., 56, 8636 (1962).
44. Cook J. W., Philip R., Sommerville A. R., J. Chem. Soc., 1948, 164; С. А., 42, 5006 (1948).
45. Англ. пат. 252594, 1925 г.; Zbl., II, 1587 (1926).
46. Du Pont de Nemours, пат. США 2118954, 1938 г.
47. Чехосл. пат. 103572, 1962 г.; С. А., 58, 13846d (1963).
48. Tera da A., Bull. Chem. Soc. Japan, 39 (10), 2194 (1966); С. А., 66, 37554k (2), (1967).
49. Малых В. А., Елшанская А. Б. и др., авт. свид. СССР 192886, 1966 г.; Бюлл. изобр., № 6, 26 (1967).

50. Чеголя А. С., Жиздюк В. И. и др., Труды 2-ой Всесоюзной конференции, Алма-Ата, 1967, стр. 179.
51. Urushibara Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 25, № 4, 280 (1952).
52. Urushibara Y., Nishimura S., Bull. Chem. Soc. Japan, 27, № 7, 480 (1954).
53. Urushibara Y., Nishimura S., Uehara H., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, № 6, 446 (1955).
54. Chemical Processing, 14, № 9, 9 (1968).
55. Яп. пат. 26859, 1968 г.; РЖХим, 16Н198П (1969).
56. Ворожцов Н. Н., Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955, стр. 434.
57. Ziegler E., Spatzke G., Monatsh., 84, 278 (1953).
58. Хвостов И. В., ДАН СССР, 93, № 4, 679 (1953).
59. Реутов О. А., Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ 1964, стр. 502.
60. Иоффе И. С., ЖОХ, 6, 1074 (1936).
61. Nevitt J. T., Mitchell H. V., J. Chem. Soc., 89, 1167 (1906).
62. Иоффе И. С., ЖОХ, 7, 2637 (1937).
63. Möhlau R., Strohbach E., Ber., 33, № 1, 804 (1900).
64. Henriques H., Ber., 27, 2996 (1894).
65. Brass K., Sommer P., Ber., 61, 993 (1928).
66. Ziegler E., Österr. Chem. Ztg., 53, 31 (1952).
67. Ziegler E., Zigeuner G., Monatsh., 79, 363 (1948).
68. Кулиев А. М., Ализаде З. А., Азерб. хим. ж., № 2, 25 (1963); С. А., 59, 13855 (1963).
69. Esso Research Engineering, пат. США 2745726, 1956 г.
70. Goodrich, англ. пат. 781768, 1957 г.
71. Goodrich, пат. США 3022269, 1962 г.; РЖХим, 18Т454 (1963).
72. Goodrich, пат. США 2877209, 1959 г.; С. А., 53, 11874 (1959).
73. Kahovec J., Pospisil J., Coll. Czech. Chem. Comm., 33, № 6, 1709 (1968).
74. Rieber A., Kaufmann H. et al., Z. Naturforsch., 19b, 558 (1964).
75. Kapisenska V., Kompisova A., Chem. prum., 16, 39 (1966).
76. Pittsburgh Plate Glass, пат. США 2910455, 1959 г.; С. А., 54, 1897 (1960).
77. Pittsburgh Plate Glass, пат. США 2967161, 1961 г.; С. А., 55, 14994 (1961).
78. Distillers, англ. пат. 923744, 1963 г.; С. А., 58, 14311e (1963).
79. Dow Chemical, пат. США 3060243, 1962 г.; С. А., 58, 8972 (1963).
80. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Высокомол. соед., 4, № 7, 987 (1962).
81. Du Pont de Nemours, пат. США 2560350, 1951 г.; С. А., 46, 9605 (1952).
82. Билик И. М., Бондарец И. М. и др., авт. свид. СССР 145584, 1962 г.; Бюлл. изобр., № 6, 25 (1962).
83. Ind. Eng. Chem., 51, 157 (1959).
84. Goodrich, англ. пат. 614235, 1948 г.; С. А., 43, 3847d (1949).
85. Universal Oil Products, пат. США 2542972, 1951 г.; С. А., 45, 4919d (1951).
86. Dow Chemical, пат. США 3284512, 1966 г.; С. А., 66, 28517k (1967).
87. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1001819, 1957 г.; С. А., 53, 23104 (1959).
88. Zincke T., Grueter M., Ann., 343, 85 (1905).
89. Dow Chemical, пат. США 3029291, 1962 г.
90. Dow Chemical, англ. пат. 949306, 1964 г.
91. Dow Chemical, фр. пат. 1313469, 1962 г.
92. Chemische Fabrik Kalk, пат. ФРГ 1129947, 1962 г.; С. А., 57, 16490e (1962).
93. Shell Internationale Research Maatschappij, голл. пат.-заявка 6609732, 1968 г.; С. А., 69, 35729 (1968).
94. Hennis H. E., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. a. Developm., 2, № 2, 140 (1963); Экспр.-инф. ВИНТИ «Пром. орг. синтеза», № 33, 362 (1963).
95. Dow Chemical, пат. США 3363007, 1968 г.; РЖХим, 6Н165П (1969).
96. Dow Chemical, пат. США 3035098, 1962 г.; С. А., 57, 13684e (1962).
97. Dow Chemical, пат. ФРГ 1213849, 1966 г.
98. Dow Chemical, фр. пат. 1316309, 1963 г.; С. А., 59, 9893d (1963).

99. Rasa Industries, яп. пат. 1011, 1967 г.; С. А., 67, 32465e (1967).
100. Chemische Fabrik Kalk, пат. ФРГ 1262283, 1965 г.; С. А., 69, 35726t, (1968).
101. United States Rubber, пат. США 2902518, 1959 г.; С. А., 54, 8732g (1960).
102. Progil, фр. пат. 1394013, 1965 г., С. А., 63, 11429f (1965).
103. Англ. пат. 334572, 1929 г.; Chem. Zbl., I, 1529 (1931).
104. Терентьев А. П., Яновская Л. А., в сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», вып. 6, Госхимиздат, 1957, стр. 81.
105. Chen-E n Sui et al., С. А., 64, 1990e (1966).
106. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1073504, 1960 г.; РЖХим, 15Л149 (1961).
107. Хафизов Х. Х., Смирнов С. Р., авт. свид. СССР 199861, 1967 г.; Бюлл. изобр., № 16, 20 (1967).
108. Monsanto Chemical, пат. США 3035091, 1962 г.; РЖХим, 9Н108П (1964).
109. Standard Oil Development, пат. США 2625568, 1953 г.; С. А., 48, № 2 (1954).
110. Esso Research Engineering, пат. США 2716096, 1955 г.
111. Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов, Госхимиздат, 1960, т. I, стр. 292.
112. Лакокрасочные материалы, сырье и полупродукты, Госхимиздат, 1961, стр. 291, 295, 301.
113. Неницеску К. Д., Органическая химия, Издатиинлит, 1963, стр. 478, 654, 655.
114. Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 43, 69.
115. Chemische Werke Witten, пат. США 3354227, 1967 г.
116. Dow Chemical, пат. США 3051760, 1968 г.
117. Dow Chemical, пат. США 2331265, 1943 г.
118. United States Rubber, англ. пат. 812534, 1959 г.; С. А., 53, 15640c (1959).
119. United States Rubber, пат. США 2902518, 1959 г.; С. А., 54, 8732g (1960).
120. Carlson W. W., Gretcher L. H., J. Am. Chem. Soc., 69, 1952 (1947).
121. Perpel W. J., Ind. Eng. Chem., 50, № 5, 767 (1958).
122. Dow Chemical, пат. США 2987555, 1961 г.
123. Dow Chemical, пат. США 3088980, 1963 г.
124. Dow Chemical, пат. США 2967892, 1961 г.
125. Герм. пат. 676117, 1939 г.
126. Пат. США 2136929, 1938 г.
127. Werner E., Farenhorst E., Rec. trav. chim., 67, 438 (1948).
128. Shell Development, пат. США 2467171, 1949 г.
129. Chemische Fabrik Gebr. de Trey, швейц. пат. 211116, 1940 г.
130. Bring A., Chem. Prum., 5, № 2, 74 (1955).
131. Supler V., Lidarik M., Kinell J., Chem. Listy, 50, 916 (1956).
132. Lidarik M., Kinell J., Ulbrich V., Chem. Listy, 50, 1960 (1956).
133. Лидаржик М., Млезива И. и др., Хим. пром., № 3, 33 (1960).
134. Dow Chemical, канад. пат. 691418, 1964 г.; С. А., 67, 2566 (1966).
135. Чехосл. пат. 100282, 1961 г.; С. А., 19, 57 (1962).
136. Shell Oil, пат. США 3093661, 1963 г.
137. Devoe a. Reynolds, пат. США 3221032, 1965 г.; РЖХим, 17, С213П (1967).
138. Чехосл. пат. 106646, 1963 г.
139. Roberts, фр. пат. 1330695, 1963 г.; С. А., 60, 2833h (1964).
140. Dow Chemical, пат. США 3320304, 1967 г.
141. Du Pont de Nemours, пат. США 3211776, 1965 г.; С. А., 63, 17973f (1965).
142. Шнелл Г., Химия и физика поликарбонатов, Изд. «Химия», 1967.
143. Columbia Southern Chemical, пат. США 2787632, 1957 г.
144. Du Pont de Nemours, пат. США 2210817, 1939 г.
145. Широкова Н. И., Русскова Е. Ф. и др., Высокомол. соед., 3, № 4, 642 (1961).
146. Chem. Eng., 174, 14/XI (1960).
147. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 971790, 1959 г.
148. Farbenfabriken Bayer, бельг. пат. 532543, 1954 г.
149. Пат. США 2970131, 1961.
150. Бельг. пат. 579605, 1959 г.

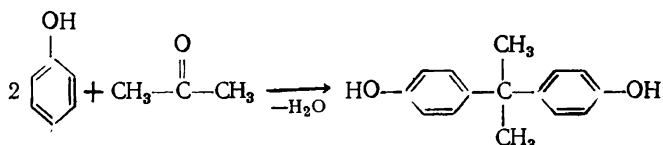
151. Columbia Southern Chemical, бельг. пат. 584933, 1959 г.
152. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 959497, 1957 г.
153. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1046311, 1959 г.
154. Schnell H., Angew. Chem., 73, 629 (1961).
155. Qevaert Photo-Production N. V. te Mortsel., бельг. пат. 601392, 1961 г.
156. Schnell H., Angew. Chem., 68, 633 (1956).
157. Staab H. A., Angew. Chem., 68, 754 (1956).
158. Beiersdorf, фр. пат. 1202915, 1959 г.
159. BASF, фр. пат. 1208196, 1959 г.
160. Beiersdorf, пат. ФРГ 1131216, 1968 г.; РЖХим, 6Н1440 (1964).
161. Union Carbide, англ. пат. 882049, 1959 г.; С. А., 56, 8934 (1962).
162. Columbia-Southern Chemical, бельг. пат. 573065, 1959 г.
163. Bexford, бельг. пат. 576389, 1959 г.
164. Voldi V. S., Campbell T. W., J. Polymer Sci., 56, 1 (1962).
165. Chemische Werke Albert, англ. пат. 845650, 1960 г.
166. General Electric, пат. США 2999385, 1959 г.; С. А., 56, 1597i (1962).
167. Пат. США 2999845, 1961 г.
168. Коршак В. В., Термостойкие полимеры, Изд. «Наука», 1969, стр. 137, 138, 150, 151.
169. Коршак В. В., Виноградова С. В., Артемова В. С., авт. свид. СССР, 133222, 1959 г.; Бюлл. изобр., № 21, 47 (1960).
170. Коршак В. В., Виноградова С. В. и др., авт. свид. СССР 170661, 1962 г.; Бюлл. изобр., № 9, 77 (1965).
171. Акутин М. С., Коршак В. В. и др., Пластмассы, № 11, 20 (1962)
172. Коршак В. В., в сб. «Успехи химии полимеров», Изд. «Химия», 1966 стр. 448.
173. Виноградова С. В., Коршак В. В., Лебедева А. С., авт. свид. СССР 138831 1961 г.; Бюлл. изобр., № 10, 45 (1961).
174. Cohen M., Surrer G. A., Ind. Eng. Chem., 50, 1541 (1958).
175. Виноградова С. В., Коршак В. В., Антонова-Антипова И. П., Высокомол. соед., 7, 2052 (1965).
176. Виноградова С. В., Коршак В. В. и др., авт. свид. СССР 140989, 1961 г.; Бюлл. изобр., № 17, 51 (1961).
177. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Высокомол. соед., 4, 987 (1962).
178. Коршак В. В., Виноградова С. В. и др., авт. свид. СССР 159982, 1962 г.; Бюлл. изобр., № 2, 54 (1964).
179. Коршак В. В., Виноградова С. В. и др., Лакокрас. матер. их применение, № 1, 3 (1963).
180. Виноградова С. В., Коршак В. В., Корчевей М. Г., Высокомол. соед., 7, 1889 (1965).
181. Виноградова С. В., Коршак В. В., Корчевей М. Г. Высокомол. соед., 7, 1884 (1965).
182. Коршак В. В., Виноградова С. В. и др., Высокомол. соед., 8, 109 (1966).
183. Коршак В. В., Виноградова С. В., Кульчицкий В. И., Высокомол. соед., 8, 1080 (1966).
184. Виноградова С. В., Коршак В. В., Лебедева А. С., авт. свид. СССР 134857; Бюлл. изобр., № 1, 43 (1961).
185. Коршак В. В., Виноградова С. В. и др., авт. свид. СССР 156680, Бюлл. изобр., № 16, 52 (1965).
186. Пат. ФРГ 1133133, 1962 г.; С. А., 57, 13988a (1962).
187. Андрианов К. А., Голубенко М. А., Пластмассы, № 11, 2 (1961).
188. Андрианов К. А., Жданов А. А., Бакшеева Т. С., Пластмассы, № 5 (1960).
189. Суворовская Н. А., Хим. наука и пром., 4, № 3, 303 (1959).
190. Gordon G., Petrol. Ref., 40, № 6, 193 (1961); Нефтехим. синтез в рубежом, вып. 1, 80 (1962).

191. Пакен А. М., Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962, стр. 818, 821, 825, 835, 837, 874, 946, 947.
192. Christopher W. F., Fox D. W., Polycarbonates, New York, 1962.
193. Кореньков Г. Л., Осипова Л. В., Сиренко М. В., Хим. пром. за рубежом, вып. 4 (28), 54 (1965).
194. Pięgott F., Экспресс.-инф. ВИНТИ, «Пром. орг. синтеза», № 12, 144 (1965).
195. Chem. Week, 98, № 26, 84 (1966).
196. Oil, Paint a. Drug Report., 193, № 9, 26 (1968).
197. Oil, Paint a. Drug Report., 190, № 23, 3, 11 (1966).
198. Дринберг А. Я., Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 1951.
199. Standard Oil Development, пат. США 2625521, 1950 г.; Экспр.-инф. ВИНТИ «Синтез высококомол. соед.», № 10, 132 (1961).
200. Esso Research Engineering, пат. США 2881151, 1959 г.; С. А., 53, 12738e (1959).
201. Murfitt H. C., Brit. Plast., 33, № 12, 578 (1960); РЖХим, 3П31 (1962).
202. Rub. a. Plastics Age, № 1, 65 (1962).
203. Wolkober Z., Miskolezy Z., Plaste u. Kautschuk, 15, № 8, 560 (1968).
204. Baum B., Pegun A. L., С. А., 57, 13980 (1962).
205. American Cyanamid, пат. США 3207620, 1965.
206. Пат. США 2681316, 1954 г.
207. Моисеев, Нейман М. Б. Крюкова Высокомол. соед., 10, 345 (1959).
208. Новиков А. С., Калужнина К. Ф., Казаков А. В., в сб. «Труды НИИРП», вып. 7, 25 (1960); РЖХО, 14П332 (1962).
209. Нейман М. Б., Плешаков М. Г. и др., Пластмассы, № 5, 12 (1967).
210. Плешаков М. Г., Тихонова Т. И., авт. свид. СССР 194228, 1965 г.
211. Плешаков М. Г., Тихонова Т. И., Грнбова Т. А., Химия волокна, № 2, 14 (1966).
212. Rogil, белг. пат. 659460, 1965 г.; С. А., 63, 18380c (1965).
213. Deutsche Solvay-Werke, пат. ФРГ 1034356, 1958 г.; С. А., 54, 14783 (1960).
214. Goodrich, пат. США 2455652, 1948 г.; С. А., 43, 1807i (1949).
215. Michigan Chemical, пат. США 3058946, 1962 г.
216. Pittsburgh Plate Glass, пат. США 3016362, 1962 г.
217. Schnell H., Angew. Chem., 68, 633 (1956).
218. Лосев И. П., Смирнова О. В., Коровина Е. В., Высокомол. соед., 5, № 11, 1603 (1963).
219. Gottlieb S., March P. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 16 (1946).
220. March P. B., Butler M. L., Clark B. S., Ind. Eng. Chem., 41, 2176 (1949).
221. Kohji Matsui, Такуо Kimijima, J. Soc. Org. a. Synt. Chem., 7, 239 (1949); С. А., 47, 815c (1953).
222. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1034411, 1958 г.; С. А., 54, 15822b (1960).
223. Dow Chemical, пат. США 2628813, 1953 г.; С. А., 47, 4557b (1953).
224. Kerr K. B., Savett J. W., Exp. Parasitol., 1, 161 (1952); С. А., 46, 7708 (1952).
225. Канад. пат. 493665, 1953 г.; РЖХим, 44671П (1956).
226. Sinclair Research Cule, пат. США 3239464, 1966 г.; С. А., 64, 17334b (1966).
227. Goodrich, пат. США 2530792, 1950 г.; С. А., 45, 228a (1951).
228. Белг. пат. 612963, 1962 г.; С. А., 57, 6798d (1962).
229. Пат. США 2881151, 1959 г., С. А., 48, 2234 (1959).
230. Бениг Г. Б., Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства, Изд. «Химия», 1968 г.
231. Torres A. F., Kunststoff-Rundschau, 9, № 11, 595 (1962).
232. Atlas Powder, пат. США 2634251, 1953 г.; С. А., 47, 8414i (1953).

233. Feuer S. S., Torres A. F., Rubber Plastics Age, **43**, 241 (1962); C. A. 57, 1059 (1962).
234. Goergen L., Kunststoffe, **51**, 534 (1961).
235. Farbenfabriken Bayer, англ. пат. 792485, 1958 г.; C. A., **52**, 19177i (1958).
236. Monsanto Chemical, пат. США 2828278, 1958 г.; C. A., **52**, 11475a (1958).
237. Kerle E. J., C. A., **60**, 3159h (1964).
238. Leitheiser R. H., Dalluge M. D., C. A., **63**, 13567f (1965).
239. Cass R. A., Reaville E. T., C. A., **57**, 6107b (1962).
240. Kerle E. J., Fischer J. J., C. A., **60**, 1624 (1964).
241. Asahi Elektrochemical, яп. пат. 13866, 1966 г.
242. Oil, Paint and Drug Report., **190**, № 23, 3, 11 (1966).
243. Chem. Age, **99**, № 2584, 20 (1969).
244. Cella-Lackfabrik, англ. пат. 1031085, 1966 г., C. A., **65**, 10809h (1966).
245. Cella-Lackfabrik, фр. пат. 1396976, 1965 г., C. A., **63**, 16617b (1965).
246. Tokyo Shibaura Electric, яп. пат. 7639, 1967 г.; C. A., **68**, 7910 (1968).
247. Чехосл. пат. 111601, 1964 г.; C. A., **62**, 16465h (1965).
248. Чехосл. пат. 114669, 1965 г.; C. A., **66**, 19170s (1967).
249. Eastman Kodak, пат. США 2789964 и 2789791, 1957 г.
250. Chemische Werke Hüls, англ. пат. 1042200, 1966 г., C. A., **66**, 19026 (1967).
251. Farbenfabriken Bayer, англ. пат. 808485, 1959 г.
252. Farbenfabriken Bayer, англ. пат. 800815, 1958 г.
253. Farbenfabriken Bayer, англ. пат. 808486, 1959 г.
254. Farbenfabriken Bayer, англ. пат. 808487, 1959 г.
255. Du Pont de Nemours, пат. США 2731446, 1956 г.
256. Dow Chemical, пат. США 3061559, 1962 г.; C. A., **58**, 8110 (1963).
257. Monsanto Chemical, голл. заявка 297988, 1965 г.; C. A., 14377 (1966).
258. Azoplate, пат. США 2767092, 1956 г.; C. A. **51**, 3334 (1957).
259. Weston Chemical, пат. США 3341629, 1967 г.; C. A., **67**, 100668a (1967).
260. Pittsburgh Plate Glass, голл. заявка 6605405, 1966 г.; C. A., **66**, 66826 (1966).
261. Weston Chemical, пат. США 3053878, 1962 г., C. A., **58**, 3354b (1963).
262. Коршак В. В., Виноградова С. В., Полиарилаты, Изд. «Наука», 1964.
263. Князева Т. С., Коршак В. В. и др., Пластмассы, № 12, 37 (1962).
264. Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Коршак В. В., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 308.
265. Виноградова С. В., Коршак В. В. и др., Пластмассы, № 9, 16 (1965).
266. Коршак В. В., Каменский И. В. и др., в сб. «Труды МХТИ им. Менделеева», вып. 52, 1967, стр. 199.
267. Шнелл Г., Химия и физика поликарбонатов, Изд. «Химия», 1967, стр. 79.
268. Пат. ФРГ 1031965, 1958 г.
269. Бельг. пат. 577624, 1959 г.
270. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1201990, 1966 г.
271. Dow Chemical, англ. пат. 793430, 1958 г.; C. A., **53**, 1836 (1959).
272. Dow Chemical, пат. США 2917550, 1959 г.; C. A., **54**, 7656 (1950).
273. Dow Chemical, пат. США 3400154, 1968 г.; C. A., **69**, 87743 (1969).
274. Англ. пат. 1080335, 1967 г.; C. A., **67**, 108225 (1967).
275. Monsanto Chemical, пат. США 3156612, 1964 г.; C. A., **62**, 2742 (1965).
276. Crescenzi E., Mantegani A., Corpi G., Farmaco Ed. Sci. **20** (7), 491 (1965).
277. Monsanto, пат. США 3167524, 1965 г.; C. A., **62**, 10614d (1965).
278. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1245369, 1965 г.; C. A., **67**, 91359w (1967).
279. General Electric, пат. США 3161615, 1964 г.
280. Farbenfabriken Bayer, англ. пат. 960946, 1964 г.; C. A., **61**, 7197g, (1964).
281. Produits chimiques et de synthese, фр. пат. 1480162, 1965 г.; C. A., **67**, 109732 (1967).
282. American-Marietta, пат. США 3010846, 1959 г.; C. A., **56**, 8876i (1962).
283. Kasaku Tamura et al., C. A., **63**, 18085 (1965).
284. Chemical Fabrik Gruenau, пат. ФРГ 1100966, 1958 г.
285. Riegel Textile, пат. США 3030226, 1967 г.; C. A., **57**, 2459c (1962).

РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

Дифенилолпропан впервые был получен конденсацией фенола с ацетоном¹. Эта реакция, представленная в общем виде уравнением



была реализована в промышленности в ряде процессов (гл. III—V). Однако до настоящего времени не прекращаются работы по усовершенствованию этого известного способа (подбор новых катализаторов и промоторов, усовершенствование технологии), а также по изысканию путей получения дифенилолпропана из новых видов сырья. Наиболее интересные из них рассмотрены в этой главе.

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С АЦЕТОНОМ

Типичный процесс образования дифенилолпропана протекает так. После смешения фенола с ацетоном и добавления катализатора в первое время смесь остается прозрачной и однородной, так как смешанные компоненты взаимно растворяются. Однако по мере протекания реакции жидкость становится густой и менее подвижной вследствие выделения кристаллов, а затем застывает в сплошную кристаллическую массу, цвет которой изменяется от белого до желтого или оранжевого. По окончании реакции непрореагировавшие компоненты и катализатор удаляют, отмывая водой, отгоняя с водяным паром, ректификацией или другими методами (выбор метода в значительной мере определяется типом используемого катализатора). Полученный дифенилолпропан очищают затем от примесей.

Выход продукта и его качество зависят от катализатора, промотора и условий реакции.

Катализаторы

Высокую активность в этом процессе проявляют сильные минеральные кислоты (серная, соляная) и безводный хлористый водород — при 40—75 °С, мольном отношении фенола к ацетону от

2 : 1 до 15 : 1 и использовании соответствующих промоторов можно получать выход дифенилолпропана 90—96%. Эти катализаторы используются в промышленных способах получения дифенилолпропана, которые детально описываются в следующих главах. Однако одним из их основных недостатков является корродирующее действие на металлы. Поэтому исследователи уделяли и уделяют большое внимание изысканию других катализаторов, лишенных этого недостатка.

Описана конденсация фенола с ацетоном в присутствии конденсирующих средств на основе фтористого бора. При мольном отношении ацетон : фтористый бор : фенол = 1 : 1,2 : 6, 40 °C и времени реакции 30 мин был получен дифенилолпропан с выходом 75% считая на ацетон^{2, 3}. Конденсацию фенола с ацетоном можно вести в присутствии не только свободного фтористого бора, но и его комплексных соединений, в частности⁴ $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. При мольном отношении фенол : ацетон = 3 : 1, 80 °C и количестве катализатора 10% от массы фенола с BF_3 был получен выход дифенилолпропана 38%, с $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ — 52% и с $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ — 62%; при тех же условиях, но при 0—5 °C с соляной кислотой выход дифенилолпропана составил 98%, а с газообразным хлористым водородом 96%. Для синтеза дифенилолпропана предлагались также комплексные соединения фтористого бора с насыщенными карбоновыми кислотами⁵ — $\text{BF}_3 \cdot (\text{HCOOH})_2$, $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COOH})_2$, $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})_2$ и др.

Описан⁶ синтез дифенилолпропана с использованием в качестве катализатора комплексного соединения ацетона или фенола с BF_3 и в присутствии фторидов щелочноземельных металлов, например CaF_2 . В сочетании с хлористым водородом катализаторами могут быть BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , SnF_4 , SbF_3 . Выход дифенилолпропана⁷ 88—90%.

В качестве катализатора для конденсации фенола с ацетоном предложены также четыреххлористый кремний и трихлорсилан⁸⁻¹⁰. Условия синтеза — мольное соотношение фенол : ацетон = 4 : 1, температура 30 °C, катализатор SbCl_4 с промотором (тиогликолевая кислота, пропилен-бис-тиогликолевая кислота), время реакции 7,5 ч. Выход дифенилолпропана достигает на взятый ацетон 90—97%, а на прореагировавший фенол 90—95%.

В литературе есть также сведения о применении азотной кислоты, ацетилхлорида, диметилсульфата, двуокиси серы, хлористого алюминия, сульфонилхлорида¹¹, ароматических сульфокислот (*n*-толуол- и *n*-бензолсульфокислоты¹²), хлорной кислоты^{13, 14}, водной фосфорной кислоты¹⁵, фосфорной кислоты с 85% фосфорного ангидрида¹⁶ и др. Однако сведения об условиях синтезов весьма ограничены и перспективность использования этих конденсирующих средств маловероятна. Высокий выход дифенилолпропана (95%) и большая скорость реакции достигаются при использовании фосгена (промотор — метилмеркаптан)¹⁷. Фосген связывает образующуюся при реакции воду; при этом выделяются хлористый водород и окись углерода

В последние десять лет появились патенты на использование в качестве катализатора катионитов, содержащих сульфогруппы. Эти вещества обладают высокой эффективностью и в то же время лишены недостатков сильных минеральных кислот. Катиониты начинают с успехом использоваться в промышленности в СССР и потому более подробно описаны в специальной главе (стр. 142).

Все перечисленные ранее соединения, испытанные в качестве катализаторов для конденсации фенола с ацетоном, обладают одним общим свойством: они либо прямо дают протоны при диссоциации, либо могут образовывать комплексы и освобождать протоны.

В качестве конденсирующих агентов при реакции фенола с ацетоном могут быть использованы и вещества щелочного характера — феноляты щелочных или щелочноземельных металлов¹⁸. Процесс протекает, однако, при значительно более высоких температурах (160 °C), чем с кислотными катализаторами. Избыток фенола также оказывает благоприятное действие. Катализатор берут в количестве 1—2,5 *моль* на 1 *моль* ацетона (более высокое содержание катализатора приводит к увеличению выхода смолообразных побочных продуктов).

Из всех рассмотренных катализаторов наибольшее распространение в настоящее время получили сильные минеральные кислоты. На первый взгляд, весьма интересными представляются катализаторы, не содержащие минеральных кислот, оказывающих коррозионное действие на аппаратуру, — фтористый бор, четыреххлористый кремний и фосген. Однако эти катализаторы имеют весьма существенные недостатки. Фтористый бор менее активен, чем минеральные кислоты, расход его велик (1,2 *моль* BF_3 на 1 *моль* ацетона), а при действии реакционной воды он разлагается с выделением фтористого водорода. Четыреххлористый кремний также разлагается реакционной водой, при этом выделяется хлористый водород. Следовательно, при использовании этих двух катализаторов вопрос о защите аппаратуры от коррозии тоже не снимается. Фосген же является ядом, поэтому его использование, несмотря на все преимущества, нецелесообразно. Весьма перспективными катализаторами являются сильнокислотные катиониты.

Таким образом, обзор исследований катализаторов конденсации ацетона и фенола показывает, что наиболее перспективны протогенные соединения. Но одного присутствия протонов недостаточно; значительную роль играют подбор параметров реакции и введение промоторов.

Промоторы

В 1933 г. был запатентован синтез дифенилолпропана в присутствии борной кислоты¹⁹, однако эта добавка оказалась малоприменимой и впоследствии не использовалась. Более эффективные результаты по ускорению реакции и снижению выхода побочных продуктов были достигнуты при использовании сернистых соединений. В част-

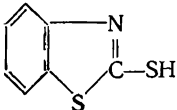
ности, был запатентован²⁰ способ получения дифенилолпропана в присутствии соединений, содержащих атом серы с валентностью ≤ 2 и способных ионизоваться в присутствии воды. К ним относятся сульфохлорид, тиосульфаты и сульфиды натрия и калия, сероводород, меркаптаны (этилмеркаптан) и тиофенолы (тиофенол, тионафтол), тииорганические кислоты (тиоуксусная, тиопропионовая) и др.

Предложены^{21, 22} в качестве промоторов тиозамещенные алифатические карбоновые кислоты $(HS)_n - R - COOH$, где n — от 1 до 3 (предпочтительно 1), а R — алифатический радикал $C_1 - C_5$. Вместо кислот могут быть использованы их соли и эфиры, а также меркаптолы, меркапталы или другие вещества, которые гидролизуются в присутствии кислотных конденсирующих агентов и образуют тиокислоты.

Отмечается^{11, 23-27} высокая эффективность метилмеркаптана. Известно²⁸ использование оксиалкилмеркаптанов (2-оксипропилмеркаптан-1, 3-оксипропилмеркаптан-1 и др.), тиоалкансульфокислот, их солей и эфиров^{29, 30}, 2-меркаптобензтиазола³¹, пропилен-бис-тиогликолевой кислоты и тиосульфоацетата натрия⁸.

Промотор должен быть эффективным, хорошо растворяться в реакционной массе и легко выделяться из продуктов реакции, не быть ядовитым, не иметь запаха. Однако ни одно из перечисленных веществ не удовлетворяет этим требованиям полностью. В табл. 6

Таблица 6. Некоторые сернистые промоторы

Название	Формула	Относительная плотность	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Литература
Сероводород	H_2S	1,191*	-61,8	-82,9	32
Метилмеркаптан	CH_3SH	0,896 (при 0 °C)	+5,8(при 752 мм рт. ст.)	-12,3	32
Этилмеркаптан	C_2H_5SH	0,838 (при 20 °C)	36—37	-121	32
n-Бутилмеркаптан	$n-C_4H_9SH$	0,837 (при 25 °C)	97—98	-116	32
Тиоуксусная (тиогликолевая) кислота	$CH_2SH-COOH$	1,325 (при 20 °C)	123 (при 29 мм рт. ст.)	-16,5	33,34
β-Тиопропионовая кислота	CH_2SH-CH_2-COOH	1,218 (при 20 °C)	110,5—111,5 (при 15 мм рт. ст.)	+16,8	32,35
Пропилен-бис-тиогликолевая кислота	$(CH_3)_2C(SCH_2COOH)_2$	—	132—134	—	8
2-Меркаптобензтиазол		1,420 (при 20 °C)	Разлагается	179	32

* По воздуху.

приведены физические свойства некоторых сернистых соединений, наиболее часто используемых в качестве промоторов при конденсации фенола с ацетоном.

В промышленном масштабе легко производятся сероводород и меркаптаны. Это — низкокипящие соединения, поэтому по окончании синтеза их можно легко отогнать из реакционной массы и вернуть в цикл. Однако они ядовиты и имеют чрезвычайно неприятный запах. Тиокислоты, особенно тиоуксусная и тиопропионовая, являются активными промоторами, но они имеют высокую температуру кипения и их трудно отделить от дифенилолпропана. В процессе разделения образующихся веществ эти кислоты обычно не регенерируются, что приводит к повышению себестоимости целевого продукта. Преимуществом их является значительно более слабый запах, чем у алкилмеркаптанов.

Указанные недостатки сернистых соединений побуждали исследователей к поискам других промоторов. Но до настоящего времени предложены дополнительно только селенистые и теллуристые соли различных металлов³⁶, которые не нашли практического применения. Отмечается также, что применения промоторов можно вообще избежать, если конденсацию фенола с ацетоном проводить в среде минеральной кислоты при облучении ультрафиолетовыми или β -лучами³⁷. При этом сохраняются высокая скорость процесса и удовлетворительный выход продукта.

Таким образом, вопрос о подборе оптимального промотора пока не решен и исследования в этом направлении являются весьма актуальными.

Параметры процесса

При повышенном мольном соотношении фенола и ацетона по сравнению со стехиометрическим возрастает скорость образования дифенилолпропана, понижается выход побочных продуктов и улучшаются характеристики целевого вещества. При выборе оптимального соотношения для промышленных синтезов следует учитывать, что повышение этой величины вызывает необходимость рециркуляции большого количества фенола, а это приводит к увеличению потерь фенола и повышению энергозатрат, если фенол регенерируют дистилляцией.

При осуществлении процесса периодическим способом рекомендуется мольное соотношение фенол : ацетон от 2 : 1 до 5 : 1. Для непрерывного процесса необходимо, чтобы время реакции было небольшим и реакционная масса обладала достаточной текучестью, в связи с чем используют больший избыток фенола — от 5 : 1 до 15 : 1.

Важным параметром является температура. С повышением ее возрастает скорость реакции, но увеличивается выход побочных продуктов, вследствие чего поддержание температуры выше 70 °C нежелательно. Однако более низкие температуры способствуют по-

лучению более высококачественного продукта, поэтому оптимальным является интервал 30—80 °С.

Реакция экзотермична. Тепловой эффект ее можно подсчитать по теплотам сгорания исходных и конечных веществ:

$$\Delta H^{\circ} = (2\Delta H_{\text{фен.}}^{\circ} + \Delta H_{\text{ац.}}^{\circ}) - \Delta H_{\text{дфп}}^{\circ}$$

Имеющиеся в литературе данные³⁷⁻⁴⁰ о тепловом эффекте очень противоречивы — от 91 до 52 ккал на 1 кг дифенилолпропана. Поэтому авторы этой книги специально определяли тепловой эффект при конденсации фенола с ацетоном в присутствии концентрированной соляной кислоты. Он составил 98 ккал/кг. Выделяющееся тепло приходится отводить для поддержания заданной температуры реакции.

Реакционная масса очень скоро загустевает вследствие кристаллизации дифенилолпропана, и ее перемешивание делается невозможным. В промышленности в случае применения как катализатора серной кислоты для разжижения массы обычно используют избыток H_2SO_4 (4—7 моль на 1 моль ацетона) и небольшое количество толуола. Если применяют соляную кислоту или хлористый водород, для создания подвижной массы берут избыток фенола до 15 моль на 1 моль ацетона.

Для увеличения подвижности реакционной массы предложено специально добавлять инертные растворители: бензол, толуол, ксилол, галогензамещенные углеводороды (хлороформ, четыреххлористый углерод, дихлорэтан, дибромэтилен, хлорбензол)^{11, 41-45}, спирты (этиловый, изопропиловый и др.)^{44, 45}, кислоты (уксусную, пропионовую)^{29, 30, 46, 47} и другие, не смешиваемые с водой органические вещества¹¹. Однако имеются указания²¹, что перечисленные растворители следует применять при получении бис-фенолов в том случае, если исходные фенол и кетон (или альдегид) — твердые вещества и их нужно перевести в жидкое состояние. Если же исходные реагенты при смешении образуют жидкость, применение растворителей нежелательно, хотя и возможно.

Кинетические исследования⁴⁸ показали, что растворители снижают скорость реакции. Наименьшее влияние имеет этиловый спирт, метиловый и изопропиловый спирт незначительно тормозят процесс⁴⁹, а добавление *n*-гептана даже в небольших количествах резко уменьшает скорость реакции⁴⁸. Поэтому в случае применения растворителей используют более концентрированную кислоту^{29, 30, 44}.

Большое значение имеет порядок подачи реагентов на синтез. Обычно к серной или соляной кислоте приливают фенол и ацетон (предварительно смешанные или отдельно). При использовании концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) рекомендуется постепенно добавлять ее к охлажденной до 15 °С смеси фенола с ацетоном⁵⁰. Наиболее эффективным оказалось постепенное добавление ацетона к смеси фенола с кислотой^{28, 51}. Как отмечалось выше, избыток фенола способствует подавлению побочных реакций и получению более чистого продукта. В случае постепенного добав-

ления ацетона в смеси в каждый момент времени создается большой избыток фенола, хотя общее соотношение поданных на реакцию фенола и ацетона остается прежним. Таким образом предотвращается конденсация молекул ацетона с образованием нежелательных примесей (окиси мезитила, форона и др.), а количество рециркулирующего фенола не увеличивается.

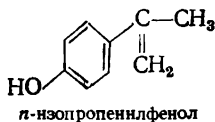
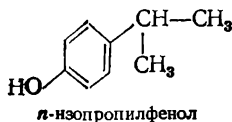
Выбор оптимальных условий зависит от используемых катализатора и промотора и поэтому более подробно рассмотрен в главах III—V, посвященных промышленным процессам получения дифенилолпропана.

Состав побочных продуктов

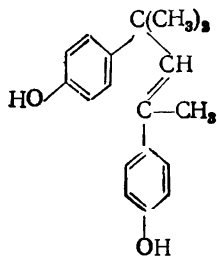
Наряду с основным процессом при синтезе дифенилолпропана идут побочные реакции, приводящие к образованию целого ряда продуктов; многие из них реагируют друг с другом или с одним из реагентов, давая дополнительные количества самых различных соединений.

Основным побочным продуктом является орто-пара-изомер дифенилолпропана, количество которого достигает 20%, а иногда и более, в зависимости от условий реакции. Второй изомер дифенилолпропана — орто-орто-изомер — присутствует в значительно меньшем количестве (1—2%). Содержание этих веществ повышается с температурой.

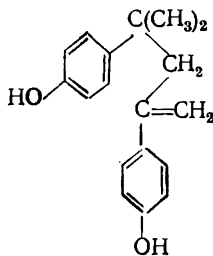
Обнаружены также *n*-изопропил- и *n*-изопропенилфенол:



n-Изопропенилфенол может димеризоваться, давая 4-метил-2,4-бис-(4'-оксифенил)-пентен-2 и 4-метил-2,4-бис-(4'-оксифенил)-пентен-1 (возможность образования таких димеров подтверждается тем, что они были получены^{52, 53} нагреванием *n*-изопропенилфенола в циклогексане):

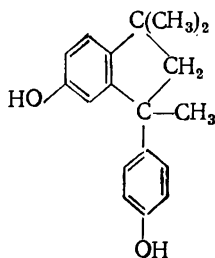


4-метил-2,4-бис-(4'-окси-
фенил)-пентен-2



4-метил-2,4-бис-(4'-окси-
фенил)-пентен-1

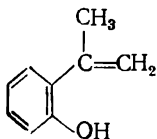
Из обоих этих димеров замыканием кольца (в кислой среде) образуется 1,3,3-триметил-1-(4'-оксифенил)-индан-6-ол:



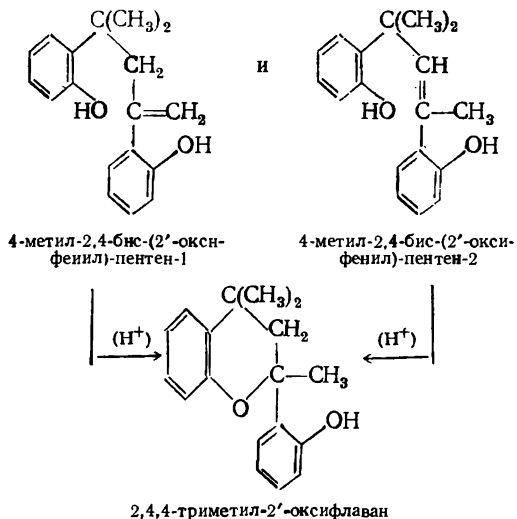
1,3,3-триметил-1-(4'-окси-
фенил)-индан-6-ол

Действительно, это соединение было обнаружено^{52, 53} после выдерживания смеси димеров в присутствии кислот (H_2SO_4 , HCl) при 20—100 °С, т. е. в условиях, при которых проводится синтез дифенилолпропана. Если в реакционной смеси присутствовал в избытке фенол, процесс шел в основном с образованием дифенилолпропана.

Наряду с *n*-изопропенилфенолом может образоваться *o*-изопропенилфенол:

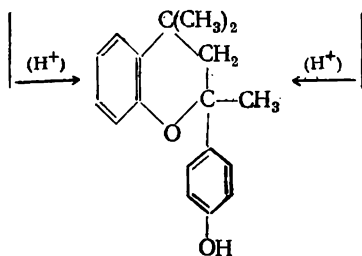
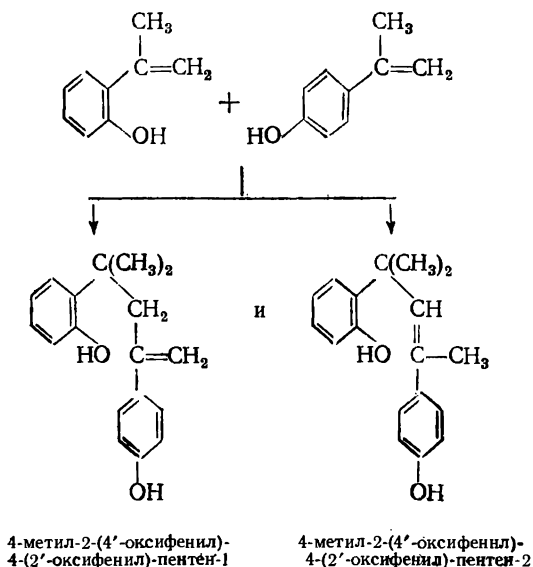


Он димеризуется в 4-метил-2,4-бис-(2'-оксифенил)-пентен-1 и 4-метил-2,4-бис-(2'-оксифенил)-пентен-2, из которых при замыкании цикла получается 2,4,4-триметил-2'-оксифлаван:



В отличие от димеров *n*-изопропенилфенола, димеры *o*-изопропенилфенола замыкают кольцо через кислород, образуя шестичленный цикл (в первом случае такое направление реакции невозможно из-за удаленности гидроксильной группы от двойной связи). 2,4,4-Триметил-2'-оксифлаван был получен Бэкером и сотр.⁵⁴ из *o*-изопропенилфенола в кислой среде.

И, наконец, из одной молекулы *o*-изопропенилфенола и одной молекулы *p*-изопропенилфенола также могут получаться димеры, которые в кислой среде образуют 2,4,4-триметил-4'-оксифлаван:

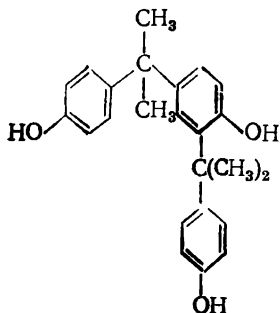


2,4,4-триметил-4'-оксифлаван

Оба производных флавана были обнаружены в побочных продуктах синтеза дифенилпропана⁵⁵.

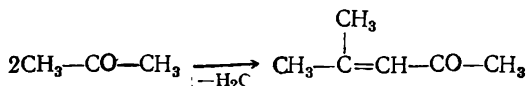
При дальнейшем алкилировании дифенилпропана и его орто-пара-изомера *n*-изопропенилфенолом образуется трис-фенол I —

2,4-бис-(4'-оксикумил)-фенол

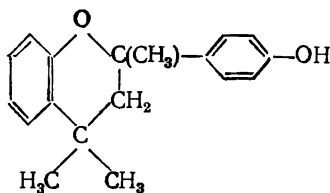


который и был синтезирован таким путем⁵⁶, а также четырехъядерны и другие многоядерные фенолы.

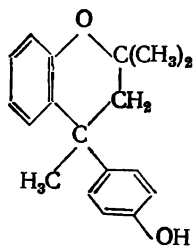
В реакционной массе всегда присутствует окись мезитила. Она может поступить в реакционную зону вместе с фенолом, если последний получен по кумольному методу и недостаточно хорошо очищен и может образоваться из ацетона в присутствии кислотных катализаторов:



Она подвергается различного рода превращениям (например конденсируется с фенолом или ацетоном), давая целую гамму продуктов. При конденсации окиси мезитила с фенолом получается так называемое соединение Дианина. Дианин⁵⁷ изучал эту реакцию в кислой среде при условиях, обычно используемых в синтезе дифенилолпропана, и нашел, что образуется соединение, которому он приписал структуру I. Однако Бэкер^{58, 59}, более детально исследовавший это соединение, доказал, что на самом деле оно имеет формулу II и является 2,2,4-триметил-4-(4'-оксифенил)-хроманом:



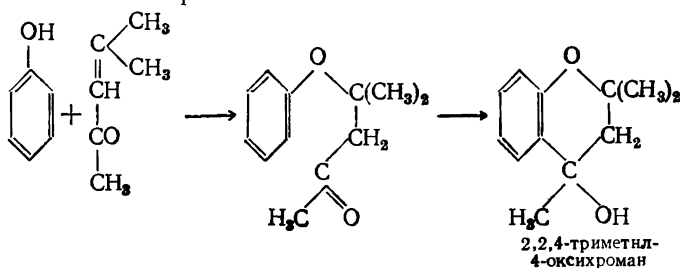
I



II

Бэкер предполагает, что это соединение образуется по следующей схеме. Сначала фенол присоединяется к β-углеродному атому окси

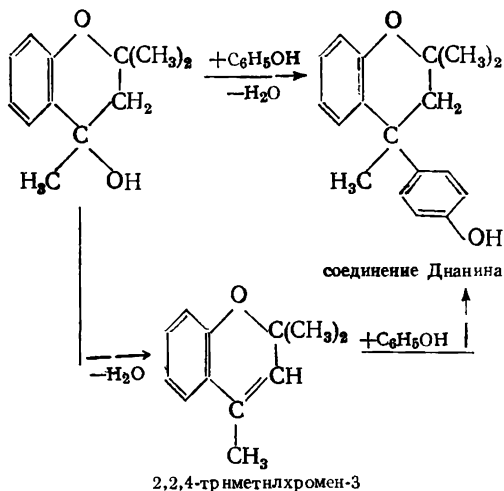
мезитила, давая β -феноксикетон, который при циклизации образует 2,2,4-триметил-4-оксихроман:



Далее реакция может идти двумя путями:

1) конденсация 2,2,4-триметил-4-оксихромана с фенолом (за счет третичной гидроксильной группы производного хромана и атома водорода, находящегося в пара-положении в молекуле фенола, выделяется вода) с образованием соединения Дианина;

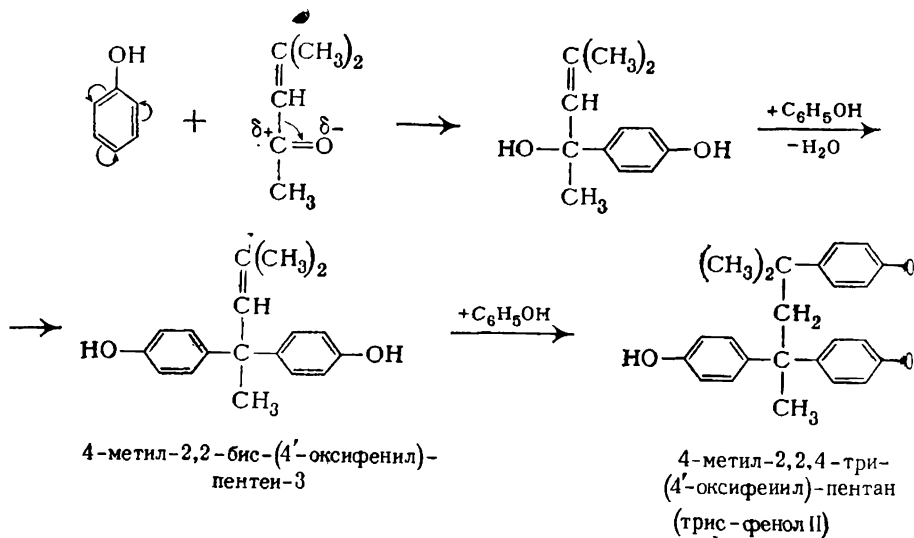
2) дегидратация 2,2,4-триметил-4-оксихромана с образованием 2,2,4-триметилхромена-3, который затем реагирует с фенолом, тоже давая соединение Дианина:



Возможность образования соединения Дианина из 2,2,4-триметилхромена-3 и фенола была подтверждена авторами⁵⁹ при проведении прямого синтеза дифенилолпропана в присутствии безводного хлористого водорода. Таким образом, если реакция проходит по этой схеме, то в побочных продуктах можно обнаружить и 2,2,4-триметилхромен-3. Что же касается соединения Дианина, оно всегда присутствует в неочищенном дифенилолпропане.

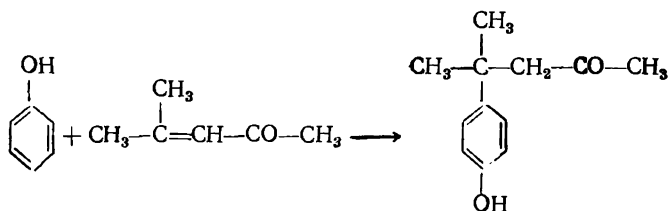
Окись мезитила может реагировать с фенолом и по другому направлению. В этом случае первой ступенью является присоединение нуклеофильного реагента — фенола — к электрофильному углерод-

ному атому карбонильной группы окиси мезитила. По аналогии реакцией образования дифенилолпропана из фенола и ацетона следует ожидать, что в феноле прореагирует атом водорода, расположенный в пара-положении. Тогда получатся следующие продукты:



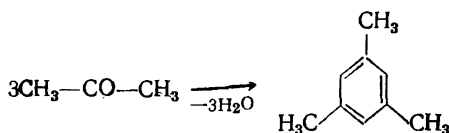
О присутствии трис-фенола II в побочных продуктах синтеза дифенилолпропана сообщалось в литературе⁶⁰.

Конденсацией окиси мезитила с ацетоном получается форм $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, а алкилирование фенола окисью мезитила приводит к 2-метил-2-(4'-оксифенил)-пентанону-4:

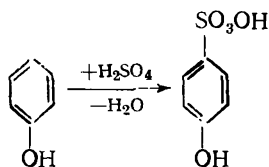


Этот продукт при синтезе дифенилолпропана серноокислотным⁶¹ методом был выделен из отработанной серной кислоты.

Возможна кротоновая конденсация трех молекул ацетона, которая приводит к мезитилу:



При синтезе дифенилолпропана сернокислотным способом образуются также продукты сульфирования фенола, в основном *n*-сульфопенол⁶¹:



Физические свойства некоторых перечисленных выше соединений приведены в табл. 7.

Для изучения побочных продуктов авторами был проанализирован непрореагировавший фенол (его отгоняли из реакционной массы в вакууме) и неочищенный дифенилолпропан (сырец). Вследствие того что некоторые примеси содержатся в дифенилолпропане в количестве менее 1% и при этом точность анализа недостаточна, для их концентрирования проводили перекристаллизацию дифенилолпропана-сырца из смеси толуола с водой. Кристаллы дифенилолпропана отфильтровывали, а маточный толуол разгоняли. Полученный кубовый остаток представлял собой смесь побочных продуктов и дифенилолпропана, количество которого соответствует его растворимости в толуоле при комнатной температуре.

В феноле примеси определяли методом газо-жидкостной хроматографии; в кубовом остатке содержание фенола, *n*-изопропил- и *n*-изопропенилфенола также определяли методом газо-жидкостной хроматографии, а остальные компоненты — тонкослойной хроматографией⁶⁴. В феноле были обнаружены окись мезитила (0,02%) и форон (0,01%). В кубовом остатке были обнаружены восемь компонентов установленного строения (дифенилолпропан, фенол, соединение Дианина, орто-пара- и орто-орто-изомеры дифенилолпропана, 2,4,4-триметил-2'-оксифлаван, *n*-изопропил- и *n*-изопропенилфенол) и четыре неидентифицированных вещества. Сумма определенных компонентов составляла примерно 75%. Остальная часть, по-видимому, представляет собой трехъядерные (трис-фенолы I и II) и многоядерные фенолы, которые не разделяются при хроматографировании.

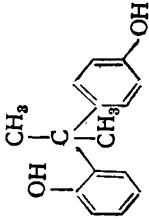
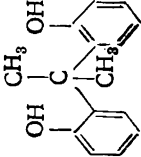
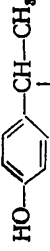
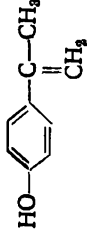
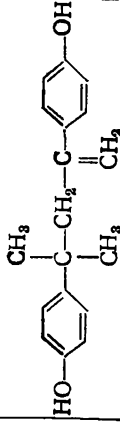
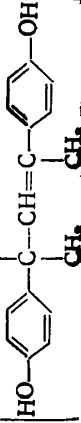
Примерный состав кубового остатка приведен ниже (в вес. %):

Дифенилолпропан	25—40
Орто-пара-изомер дифенилолпропана	22—40
Орто-орто-изомер дифенилолпропана	2
Фенол	4
<i>n</i> -Изопропенилфенол	2
<i>n</i> -Изопропилфенол	1
Соединение Дианина	2
2,4,4-Триметил-2'-оксифлаван	2

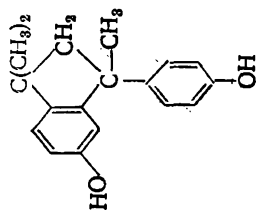
Механизм и кинетика реакции

Первую попытку объяснить механизм конденсации фенола с ацетоном сделал еще Дианин¹. На основании того, что в реакцию конденсации с кетонами вступают лишь фенолы, но не их эфиры, он пред-

Таблица 7. Некоторые побочные продукты в синтезе дифенилпропана

Название	Формула	Внешний вид	Температура, °C		Литература
			плавления	кипения	
Орто-пара-изомер дифенилпропана, или 2-(4'-оксифенил)-2-(2'-оксифенил)-пропан		Белые кристаллы	108,5	170 (при 0,25 мм рт. ст.)	60
Орто-орто-изомер дифенилпропана, или 2,2-бис-(2'-оксифенил)-пропан		То же	111	—	55
<i>n</i> -Изопропилфенол		То же	121—122	—	60
<i>n</i> -Изопропенилфенол		Желтоватые кристаллы	61,0 62,6	223—225 121—122 (при 20 мм рт. ст.)	32 62
4-Метил-2,4-бис-(4'-оксифенил)-пентен-1		Белые кристаллы	83—84 83—84	120 (при 10 мм рт. ст.) 125—145 (при 20 мм рт. ст.)	63 62
4-Метил-2,4-бис-(4'-оксифенил)-пентен-2		То же	128—132 смесь димеров	—	53

1, 3, 3-Триметил-1-(4'-оксифенил)-
индан-6-ол



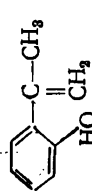
250—270 (при
14 мм рт. ст.)

—

Хрупкая коричневая
смола

52

о-Изопропенилфенол



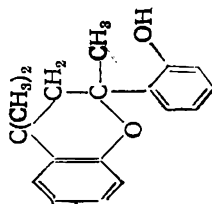
39 (при 0,4 мм
рт. ст.)

—

Бесцветная масля-
нистая жидкость

54

2, 4, 4-Триметил-2'-оксифлаван

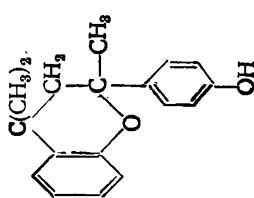


97

54

Белые кристаллы

2, 4, 4-Триметил-4'-оксифлаван

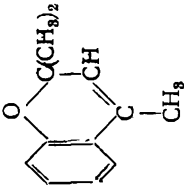
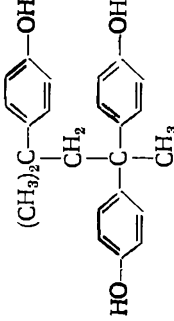
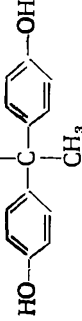
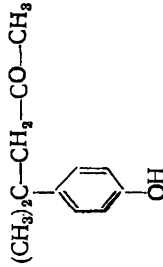


133

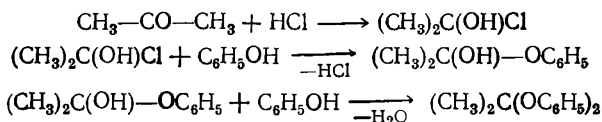
63

То же

Название	Формула	Внешний вид	Температура, °С		Лите- ратура
			плавления	кипения	
Трис-фенол I, или 2,4-бис-(4'-ок- сиккумил)-фенол		Белые кристаллы	193	240—245 (при 0,25 мм рт. ст.)	60
			191 190,5— 193	— — —	63 56
Онисъ мезгила		Бесцветная жид- кость	—59	129—130 (при 750 мм рт. ст.)	32
Соединение Дианна, или 2,2,4- триметил-4-(4'-оксифенил)-хро- ман		Белые кристаллы	158 157,5 156—157 156	— — — 165—170 (при 0,25 мм рт. ст.)	63 57 59 60

2, 2, 4-Триметилхромен-3		Бесцветная маслянистая жидкость	—	114—115 (при 17 мм рт. ст.) 235—236 (при 1 ат) 166 (при 84 мм рт. ст.)	59 57
Трис-фенол II, или 4-метил-2, 2, 4-три-(4'-оксифенил)-пентан		—	—	—	60
Форон		Бесцветная жидкость	28	197, 2 (при 743 мм рт. ст.)	32
2-Метил-2-(4'-оксифенил)-пента-нон-4		—	—	—	61

положил, что процесс протекает при участии фенольных гидроксидов с промежуточным образованием кеталей:

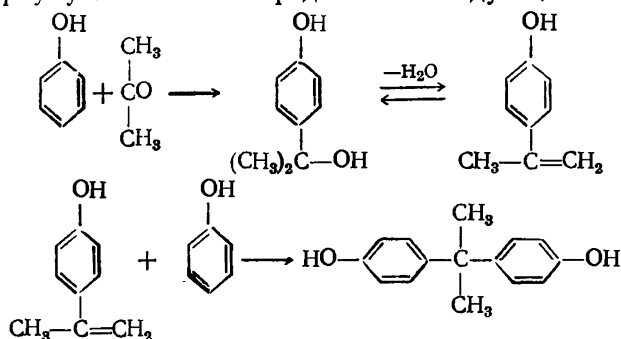


Продукт, полученный по второму уравнению, изомеризуется в карбинол $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, а продукт, образующийся по третьей реакции, изомеризуется в дифенилолпропан. Однако ни самим Дианиным, ни при последующих исследованиях кетали не были обнаружены. Кроме того, механизм, предложенный Дианиным, не согласуется с тем, что реакция замещения в фенолах протекает путем прямого замещения атомов водорода в бензольном кольце⁶⁵. Тем не менее Дианин, проводя синтез дифенилолпропана при соотношении фенола к ацетону 1 : 1, выделил промежуточное соединение, которое при добавлении избытка фенола в присутствии дымящей соляной кислоты давало дифенилолпропан. Структура этого соединения Дианиным не была установлена, но его наличие говорит в пользу двухступенчатого механизма образования дифенилолпропана, хотя и не через кетали.

Как отмечалось выше, Браун⁶⁶, исследовавший расщепление (термическое и в присутствии водорода) различных диоксидифенилметанов, установил, что оно происходит с образованием ароматических и алкенилароматических оксисоединений. При расщеплении дифенилолпропана выделить алкенилароматическое оксисоединение (*n*-изопропенилфенол) не удастся, так как оно вследствие диспропорционирования превращается в *n*-изопропилфенол и смолообразные продукты. Однако при расщеплении других диоксидифенилметанов алкенилароматические оксисоединения выделить можно. Так, например, Брауном был выделен *n*-изобутенилфенол при расщеплении метилэтил-бис-(оксифенил)-метана и 1-(*n*-оксифенил)-циклогексен-1 при расщеплении 1,1-бис-(*n*-оксифенил)-циклогексана.

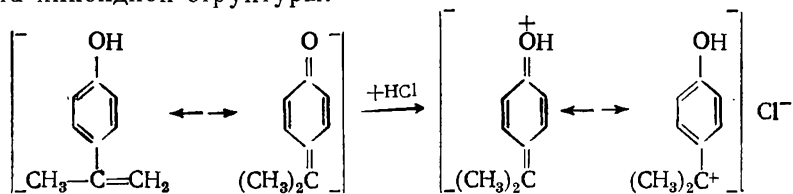
Кроме того, Браун провел ряд синтезов различных дифенолов, и в некоторых случаях ему также удалось выделить в качестве промежуточных продуктов алкенилароматические оксисоединения. Так, при конденсации 2-метилциклогексанона с фенолом из продуктов реакции помимо дифенола был выделен метилциклогексенилфенол, а при конденсации циклогексанона с крезолом — циклогексенилкрезол. То, что в указанных синтезах удастся выделить промежуточные продукты, а при конденсации фенола с ацетоном это сделать нельзя, Браун объясняет тем, что в первом случае из-за стерических препятствий реакция не может полностью протекать до дифенола. На основании этих опытов Браун предположил, что при конденсации фенолов с кетонами образуются промежуточные продукты — третичные карбинолы, которые вследствие нестабильности в присутствии кислот⁶⁷ отщепляют воду и превращаются в алкенилзамещенные оксисоединения; последние далее реагируют с фенолом, превра-

щаяся в дифенолы. Для случая конденсации фенола с ацетоном процесс по Брауну может быть представлен следующей схемой:

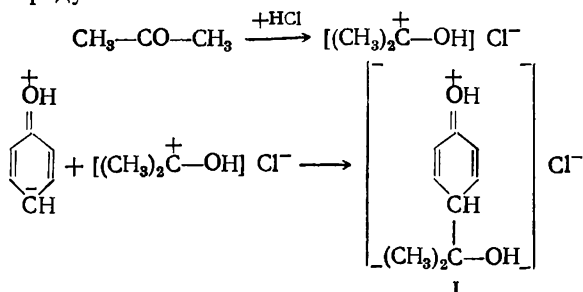


В пользу предложенного Брауном двухступенчатого механизма говорит легкость образования дифенилолпропана из *n*-изопропенилфенола в присутствии кислотных катализаторов⁶³.

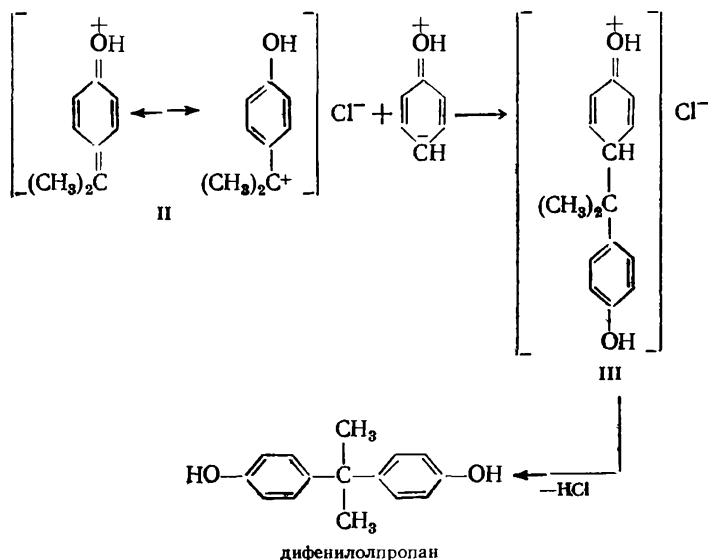
Принимая двухступенчатый механизм образования дифенилолпропана, Лейбниц и Науманн дали объяснение действия катализаторов⁶⁸. Они обратили внимание на то, что по ходу синтеза окраска реакционной массы меняется от желтой до темно-красной, в то время как сам продукт является белым веществом. Поэтому они предположили, что реакция идет с образованием окрашенных промежуточных продуктов. Так как изопропенилфенол бесцветен и относительно стабилен, авторы полагают⁶⁸, что под действием соляной кислоты происходит его изомеризация с образованием промежуточного продукта хиноидной структуры:



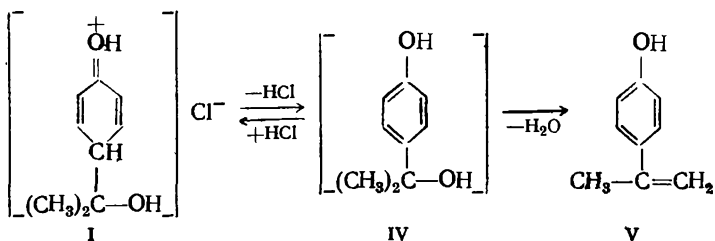
Схему реакции указанные авторы представляют следующим образом. Под действием соляной кислоты образуется карбокатион ацетона, который взаимодействует с фенолом в оксониевой форме и дает промежуточный продукт I:



Продукт I может далее превращаться по двум направлениям. По одному из них он может отщеплять воду и переходить в катион II, которому авторы приписывают две резонансные структуры, в том числе одну хиноидную. Этот катион присоединяет далее вторую молекулу фенола в оксониевой форме. Образующийся при этом промежуточный продукт III отщепляет хлористый водород и стабилизируется, превращаясь в дифенилолпропан:



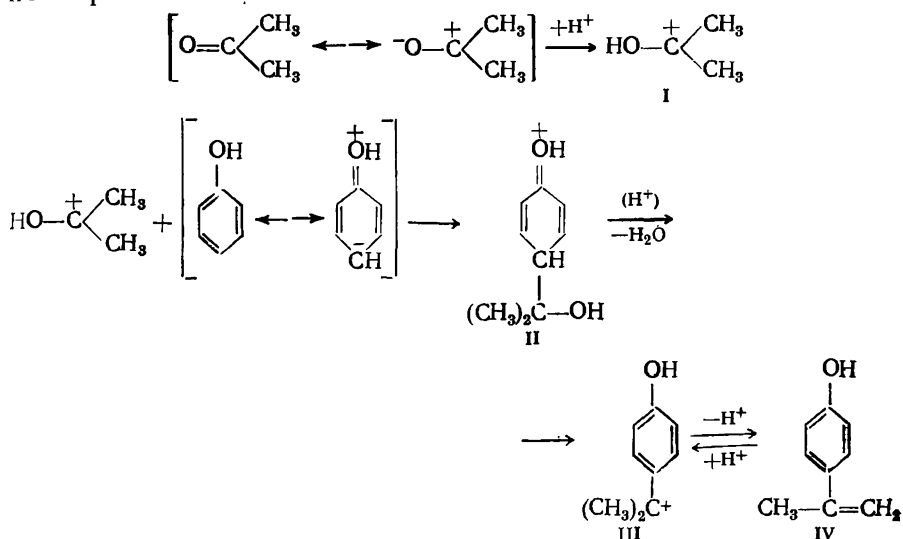
Наряду с этим продукт I может перейти в нестабильный карбинол IV, который стабилизируется, дегидратируясь до *n*-изопропенилфенола V:



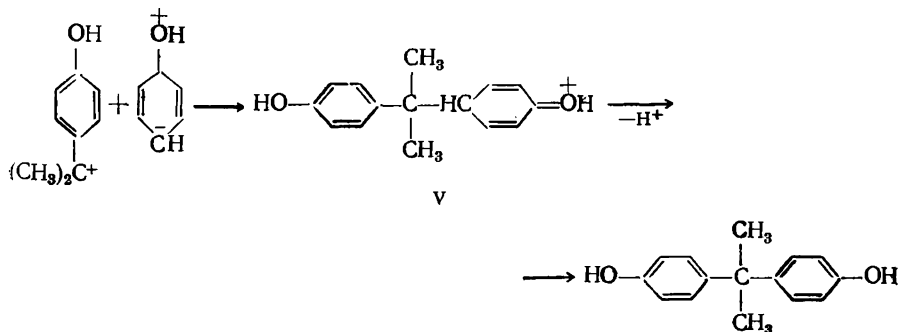
Под действием HCl *n*-изопропенилфенол превращается в тот же катион II и, соединяясь с молекулой фенола, образует дифенилолпропан.

Шнелл и Кримм⁶³ также принимают двухступенчатый механизм реакции. Они считают, что на первой ступени (конденсация фенола с ацетоном) карбоний-ион ацетона I присоединяется к хиноидной форме фенола, образуя протонированный карбинол II, который в кис-

лой среде тотчас отщепляет воду и переходит в карбкатион *n*-изопропенилфенола III:



На второй стадии карбкатион III конденсируется с другой молекулой фенола, давая нестабильный промежуточный продукт V (аналогичный продукту II). Продукт V стабилизируется, отщепляя протон, и переходит в дифенилолпропан:



Шнелл и Кримм полагают, что окраска реакционной массы вызывается присутствием карбкатиона III. Относительно причины появления окраски к такому же выводу пришел и Лаврушин^{69, 70}, который изучал поведение четырехзамещенных ароматических производных метана, в частности дифенилолпропана, в кислой среде.

Из двух ступеней реакции (конденсация ацетона с фенолом и присоединение карбкатиона *n*-изопропенилфенола к фенолу) стадией, определяющей скорость процесса, Шнелл и Кримм считают первую ступень, однако они не приводят в доказательство каких-либо кинетических измерений. Поэтому представляет интерес рас-

смотреть результаты работ, в которых эти измерения проводились. Таких работ несколько, они были начаты в 1956 г.

Ганзлик с сотр.⁴⁰ изучали кинетику образования дифенилолпропана в среде 72,5%-ной серной кислоты при мольном соотношении фенола к ацетону в исходной смеси 1,78 : 1. Авторы считали возможным пренебречь побочными процессами и не принимать во внимание обратные превращения, вследствие того что равновесие сильно сдвинуто вправо и реакция практически доходит до конца. Для определения скорости реакции измеряли концентрацию фенола в разные моменты времени. Поскольку в реакцию может вступить только одна молекула ацетона, а фенола — одна или две, обработку полученных данных вели по двум уравнениям — второго и третьего порядка. Оказалось, что экспериментальные результаты соответствуют первому уравнению, т. е. можно заключить, что лимитирующей стадией является бимолекулярная реакция между обоими компонентами — взаимодействие одной молекулы фенола с одной молекулой ацетона; полученный карбинол затем быстро реагирует со второй молекулой фенола, образуя дифенилолпропан. Такой механизм наблюдался при добавлении промотора (тиогликолевой кислоты) и без него.

Скорость реакции образования дифенилолпропана в среде серной кислоты с добавкой тиогликолевой кислоты изучали также Де Йонг и Детмер⁷¹. Они использовали 72,5%-ную H_2SO_4 с добавкой 85%-ной тиогликолевой кислоты при мольном соотношении фенола и ацетона 2 : 1. Температура 40 °C; время реакции 3 ч. Образцы реакционной массы анализировали на содержание ацетона и дифенилолпропана.

Принимая для описания скорости реакции уравнение второго порядка, авторы⁷¹ показали, что в интервале изменения степени конверсии ацетона от 60 до 90% концентрация фенола в кислотной фазе является постоянной, т. е. в этом случае реакция имеет первый порядок по ацетону. Экспериментально это было подтверждено и было показано также, что реакция имеет первый порядок и по дифенилолпропану. Исходя из этого, авторы⁷¹, так же, как Ганзлик с сотр. считают, что реакция идет через образование промежуточного продукта — 2-(4'-оксифенил)-пропанола-2, который затем быстро реагирует со второй молекулой фенола, образуя дифенилолпропан. Они допускают возможность образования 2-(2'-оксифенил)-пропанола-2, который с фенолом дает орто-пара-изомер дифенилолпропана. Для доказательства того, что вторая ступень не является лимитирующей, были синтезированы указанные карбинолы и показано, что взаимодействие их с фенолом протекает чрезвычайно быстро. Дифенилолпропан был получен с теоретическим выходом при комнатной температуре за время 5 мин. Найденная энергия активации составляет 15 ккал/моль.

А. М. Серебряный⁷² изучал кинетику реакции фенола с ацетоном в присутствии соляной кислоты и большого избытка фенола (мольное соотношение фенол : ацетон = 8 : 1) при 80 °C и определял концентрацию ацетона и дифенилолпропана в реакционной массе. Им

было замечено, что ацетона расходуется больше, чем необходимо для образования дифенилолпропана. На основании этого автор сделал вывод, что конденсация фенола с ацетоном проходит через ряд последовательных стадий и что в процессе конденсации образуются стабильные промежуточные продукты (концентрацию их рассчитывали по разности между начальной концентрацией ацетона и суммой текущих концентраций ацетона и дифенилолпропана). Было установлено, что реакция имеет первый порядок по ацетону, дифенилолпропану и кислоте.

Основываясь на схеме механизма, предложенной Лейбницем и Науманном, автор⁷² представляет процесс так: протонирование ацетона (k_1 и k_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакций), взаимодействие карбкатиона ацетона с фенолом и образование карбинола (константа скорости k_2), дегидратация карбинола с образованием карбкатиона *n*-изопропенилфенола (k_3 и k_{-3} — константы скорости прямой и обратной реакций) и образование дифенилолпропана (константа скорости k_4). Протекание процесса через промежуточное образование карбинола доказывается следующим образом. Предполагая, что вследствие высокой реакционной способности концентрация карбкатиона *n*-изопропенилфенола мала и вскоре после начала процесса становится стационарной, автор, пользуясь методом стационарных концентраций, получил следующие уравнения для скоростей реакций:

$$\frac{d[\text{ДФП}]}{d\tau} = k'' [\text{ОФДМК}] \quad \text{и} \quad \frac{d[\text{А}]}{d\tau} = k' [\text{А}]$$

где [ДФП], [ОФДМК] и [А] — текущие концентрации дифенилолпропана, оксифенилдиметилкарбинола и ацетона, а k' и k'' — соответственно кажущиеся константы скорости расходования ацетона и скорости образования дифенилолпропана.

Константы k' и k'' равны:

$$k' = \frac{k_1 [\text{H}^+] [\text{Ф}]}{k_{-1} + k_2 [\text{Ф}]} \quad k'' = k_3 [\text{H}^+]$$

На основании этого процесс можно представить двухстадийной последовательной реакцией, каждая из ступеней которой подчиняется уравнению первого порядка:



Для такой схемы должно соблюдаться равенство:

$$k' e^{-k' \tau_{\text{макс.}}} = k'' e^{-k'' \tau_{\text{макс.}}}$$

где $\tau_{\text{макс.}}$ — время, за которое образуется наибольшее количество *n*-оксифенилдиметилкарбинола. Экспериментальные данные соответствуют этому равенству, и потому автор делает заключение о правильности механизма образования дифенилолпропана через карбинол.

Японские исследователи⁷³ изучали кинетику реакции в присутствии 36%-ной соляной кислоты и промотора — тиогликолевой кислоты при таких условиях, когда выход дифенилолпропана составляет 80—90%, что позволяет считать реакцию необратимой (температура 25—45 °C). Были выведены кинетические уравнения для двух случаев. В одном случае фенол берут в большом избытке по сравнению со стехиометрическим (мольное соотношение фенол/ацетон = 10/1). Тогда скорость реакции зависит только от концентрации ацетона, что и было подтверждено экспериментальными данными по изменению концентрации ацетона. При стехиометрическом соотношении фенол/ацетон было экспериментально установлено, что скорость зависит от концентрации обоих компонентов и имеет первый порядок по ацетону и второй — по фенолу:

$$-\frac{d[A]}{d\tau} = k[A][\Phi]^2$$

Графически по уравнению Аррениуса была определена энергия активации и показано, что она не зависит от мольного соотношения фенола и ацетона. Промотор также не влияет на энергию активации и только увеличивает константу скорости. Зависимость константы скорости от концентрации промотора [Π] выражается следующим уравнением:

$$k = c_1 + c_2[\Pi]$$

Индийские исследователи⁷⁴ изучали кинетику реакции в присутствии безводного хлористого водорода и различных промоторов (этил-, бутил- и гексилмеркаптана, а также тиогликолевой кислоты). По ходу процесса определяли концентрации ацетона и дифенилолпропана, а количество фенола рассчитывали по количеству дифенилолпропана, считая, что фенол реагирует с ацетоном точно по стехиометрическому соотношению и не расходуется на образование побочных продуктов. Авторы, предположив, что реакция образования дифенилолпропана подчиняется уравнению второго порядка

$$\frac{d[\text{ДФП}]}{d\tau} = k[A][\Phi]$$

пользовались таким уравнением для константы скорости реакции:

$$k = \frac{2,303}{\{[\Phi] - 2[a]\} \tau} \lg \frac{[a]\{[\Phi] - 2[\text{ДФП}]\}}{[\Phi]\{[a] - [\text{ДФП}]\}}$$

где [a] и [Φ] — первоначальные концентрации соответственно ацетона и фенола, а [A] и [ДФП] — концентрации ацетона и дифенилолпропана в момент времени τ. При экспериментальной проверке этого выражения была подтверждена его справедливость в принятых автором условиях. Константа k зависит от концентрации кислоты-катализатора (точнее — от концентрации протонов) и промотора следующим образом:

$$k = c_0[\text{H}^+] + c'_0[\text{H}^+][\Pi]$$

Доказана линейная зависимость k от [H⁺] с промотором и без него, что подтверждает вывод, сделанный в работе⁷². Отсюда следует,

что константа скорости линейно зависит и от концентрации промотора (это хорошо согласуется с данными^{71, 73}, приведенными выше). Учитывая зависимость скорости реакции от концентрации кислоты и промотора, авторы⁷⁴ записывают уравнение для скорости реакции в следующем виде:

$$\omega = \{c_0 [H^+] + c'_0 [H^+] [П]\} [A] [Ф]$$

Авторы⁷⁴ считают, что механизм процесса хорошо описывается схемой, которая обсуждалась в работе⁷². Для доказательства того, что лимитирующей стадией является образование карбинола, методом стационарных концентраций было получено уравнение

$$\frac{d[ДФП]}{d\tau} = \frac{d[ОФДМК]}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 [H^+] [A] [Ф]}{k_{-1}}$$

в котором обозначения констант соответствуют приведенным на стр. 85. При постоянной концентрации протонов $[H^+]$ экспериментально было доказано, что записанная ниже дробь тоже является постоянной величиной:

$$\frac{k_1 k_2 [H^+]}{k_{-1}} = \text{const}$$

Обозначив эту дробь k и подставив это обозначение в записанное уравнение для скорости реакции, получаем:

$$\frac{d[ДФП]}{d\tau} = k [A] [Ф]$$

т. е. уравнение аналогично исходному уравнению второго порядка. Таким образом, сделанное предположение о механизме реакции и лимитирующей стадии является справедливым.

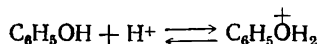
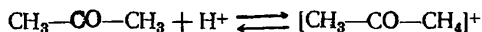
Рустамов с сотр.⁷⁵ исследовали кинетику конденсации фенола с ацетоном в присутствии серной, соляной и ортофосфорной кислот и сильнокислотных ионообменных смол с сульфогруппами (КУ-1 и КУ-2). Они показали, что реакция является необратимой. Энергия активации в случае использования серной кислоты и ионообменных смол одинакова (15,6 ккал/моль), что говорит об идентичности механизма реакции и одинаковой лимитирующей стадии при гомогенном и гетерогенном процессах. Высокая энергия активации указывает, что катализ протекает в кинетической области. По активности катализаторы располагаются в ряд:



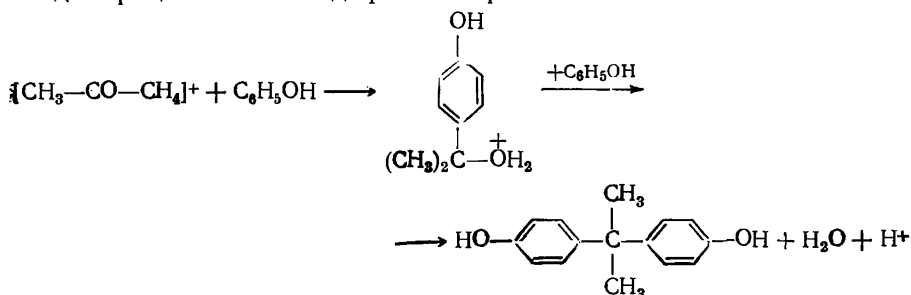
причем H_2SO_4 в три раза активнее КУ-1, что объясняется неодинаковым распределением реагентов вокруг H^+ -иона катионита. Константа скорости k связана с кислотностью H_0 выражением

$$\lg k = 1,92 + 0,85H_0$$

откуда следует, что протонирование претерпевают оба реагента:



Однако конденсация двух положительно заряженных ионов энергетически затруднена, поэтому в действительности один из реагентов участвует в процессе в виде нейтральной молекулы. Поскольку присутствие ионизованного ацетона энергетически более выгодно, чем ионизованного фенола, нейтральным, по-видимому, является фенол. Тогда процесс синтеза дифенилпропана можно записать так:

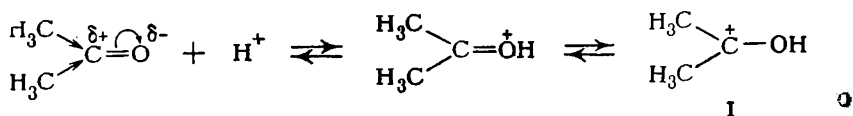


Авторы⁷⁵ считают, что процесс бимолекулярен и лимитирующей стадией является образование протонированного карбинола.

Результаты рассмотренных выше кинетических измерений несколько противоречивы. Однако большинство исследователей приходит к выводу, что при стехиометрическом соотношении фенола и ацетона реакция имеет первый порядок по фенолу и ацетону и что лимитирующей стадией является конденсация одной молекулы фенола и одной молекулы ацетона с образованием промежуточного карбинола. Прямопропорциональная зависимость скорости от концентрации кислоты (или протонов) может свидетельствовать о том, что конденсация начинается с присоединения протона. Последующие стадии, вероятно, не лимитируют процесс. Это указывает на то, что они являются быстрыми ионными реакциями или что их промежуточные продукты более реакционноспособны, чем исходные вещества.

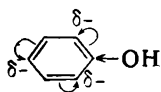
Двухстадийный механизм предполагается также при исследовании других аналогичных реакций конденсации — *o*-крезола с ацетоном⁷⁶, *o*-алкилфенолов с кетонами⁷⁷⁻⁷⁹, гексафторацетона с фенолами⁸⁰.

На основании рассмотренных работ механизм образования дифенилпропана в случае кислотного катализа можно представить следующим образом. Роль кислоты (точнее, протона) заключается в активации ацетона — повышении реакционной способности электрофильного углерода карбонильной группы:

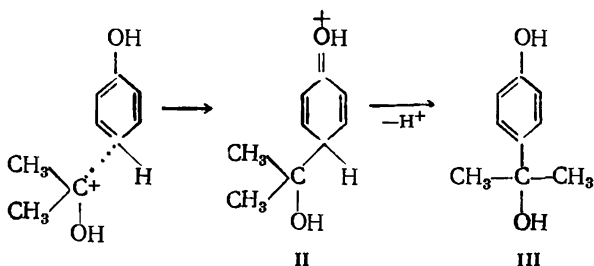


Карбокатион ацетона I, естественно, более реакционноспособен по отношению к нуклеофильным реагентам, чем сам ацетон. В нереагирующей молекуле фенола распределение электронной плот-

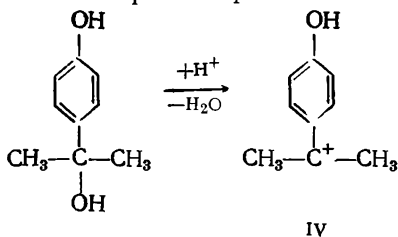
ности таково, что носителями частичных отрицательных зарядов являются атомы углерода, находящиеся в орто- и пара-положениях к гидроксильной группе



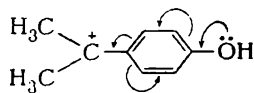
поэтому карбоний-ионы будут атаковать фенол именно по этим местам. Далее следует реакция электрофильного замещения в бензольном ядре, которая, в соответствии с современными представлениями⁶⁵, протекает в две стадии: 1) присоединение карбоний-иона к ядру с образованием промежуточного продукта II и 2) отщепление протона с образованием карбинола III. В нашем случае это можно записать так:



Карбинол III нестабилен в кислой среде, он отщепляет гидроксил и образует карбкатион *п*-изопропенилфенола IV:

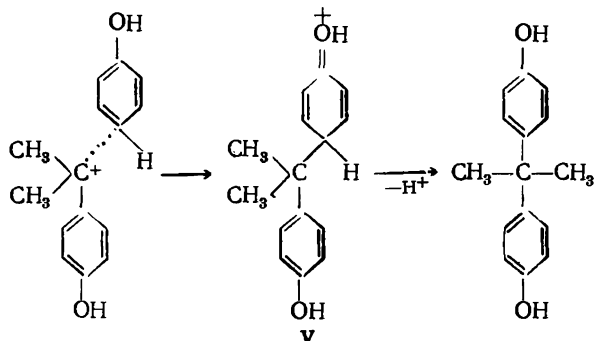


Однако вполне вероятно, что промежуточный продукт II, превращаясь в карбинол, сразу может дегидратироваться с образованием карбкатиона IV. Этот карбкатион должен быть весьма стабильным благодаря делокализации заряда:



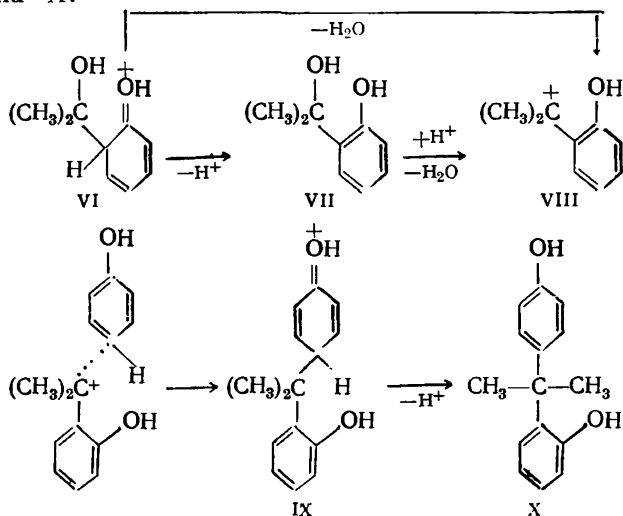
Он реагирует со второй молекулой фенола и дает промежуточный продукт V (аналогичный продукту II), который, отщепляя протон,

стабилизуется и образует молекулу дифенилолпропана:



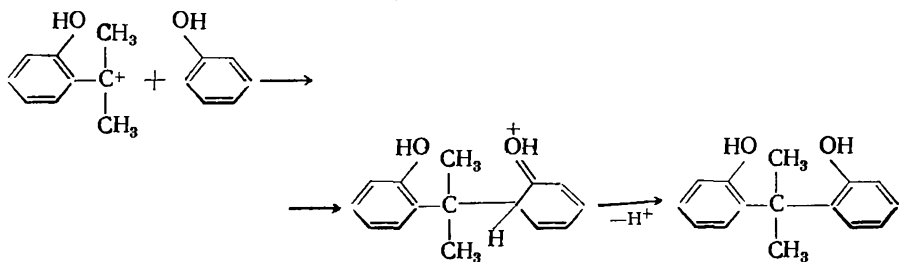
Итак, в кислой среде синтез дифенилолпропана, по-видимому, протекает в две ступени: конденсация фенола с ацетоном с отщеплением воды и присоединение карбкатиона *n*-изопропенилфенола к фенолу. Наиболее медленной стадией, определяющей скорость реакции, является первая. Окраска реакционной массы объясняется присутствием карбкатиона *n*-изопропенилфенола.

В соответствии с механизмом, принятым для образования дифенилолпропана, можно легко объяснить и появление побочных продуктов. Так, реакция образования орто-пара-изомера дифенилолпропана представляется следующей. При действии карбкатиона ацетона замещается атом водорода в феноле, находящийся в орто-положении к гидроксильной группе. Образовавшийся через стадию σ -комплекса VI нестабильный третичный карбинол VII, отщепляя гидроксил, дает катион *o*-изопропенилфенола VIII. Этот катион реагирует со второй молекулой фенола и дает промежуточный продукт IX, который стабилизируется с образованием орто-пара-изомера дифенилолпропана X:



Образование орто-пара-изомера дифенилолпропана можно также представить путем замещения водорода, находящегося в орто-положении к гидроксильной группе в молекуле фенола, катионом *n*-изопропенилфенола IV. Содержание этого изомера в побочных продуктах колеблется в зависимости от условий реакции и в некоторых случаях превышает 50%. При изучении равновесия между дифенилолпропаном и его орто-пара-изомером было найдено⁷¹, что первоначально в реакционной массе содержание орто-пара-изомера выше. При выдерживании смеси при этой же температуре его концентрация снижается, в то время как количество дифенилолпропана увеличивается. По-видимому, дифенилолпропан отличается большей стабильностью. Реакция идет с одновременным образованием обоих изомеров, а затем часть орто-пара-изомера превращается в дифенилолпропан до наступления равновесия. Вывод относительно одновременного образования этих двух изомеров согласуется с приведенной выше схемой их образования.

Образование орто-орто-изомера дифенилолпропана можно представить реакцией электрофильного замещения водорода, находящегося в орто-положении к гидроксильной группе в молекуле фенола, карбкатионом *o*-изопропенилфенола:



Действительно, образование орто-орто-изомера из *o*-изопропенилфенола и фенола описано в литературе⁸¹.

Трис-фенол I образуется присоединением карбоний-ионов *n*-изопропенилфенола к фенолу в орто- и пара-положения к гидроксильной группе.

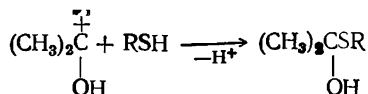
Очень важным в синтезе дифенилолпропана является механизм действия сернистых промоторов, до сих пор точно не установленный. Некоторые исследователи⁷⁴ предполагают, что в этом случае реакция идет через образование промежуточных соединений — полумеркаптокеталей и полных меркаптокеталей. Японскими исследователями установлено⁸, что при взаимодействии тиогликолевой кислоты и ацетона в присутствии четыреххлористого кремния как катализатора получается с хорошим выходом пропилен-бис-тиогликолевая кислота, которая и является, по их мнению, катализатором синтеза дифенилолпропана.

Авторы этой книги проводили специальные опыты по исследованию роли пропилен-бис-тиогликолевой кислоты. Сначала ее синтезировали из ацетона и тиогликолевой кислоты в присутствии

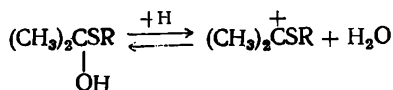
36%-ной соляной кислоты при 60 °С. Смесь 80%-ной тиогликолевой кислоты и 36%-ной соляной кислоты в примерном соотношении 1 : 1 при перемешивании нагревали до 50 °С в течение 0,5 ч и добавляли ацетон. При этом температура реакционной смеси поднималась до 60 °С. Время реакции 1 ч. Выход кислоты 91% от теоретического; продукт был идентифицирован по т. пл. (131—133 °С) и ИК-спектру. Далее был проведен синтез дифенилолпропана из пропилен-бис-тиогликолевой кислоты и фенола в присутствии концентрированной соляной кислоты при 70 °С. Выход дифенилолпропана составлял 70% от теоретического; его т. пл. (после перекристаллизации из смеси толуола с водой) составила 156 °С.

Этим опытом была доказана высокая скорость реакции образования дифенилолпропана из фенола и пропилен-бис-тиогликолевой кислоты. О более высокой скорости взаимодействия фенола с меркаптолами, чем при конденсации фенола с ацетоном, сообщалось также в работе⁸².

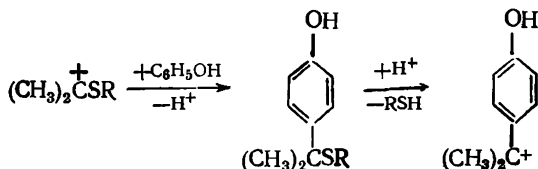
Приведенные данные позволяют предположить, что механизм действия сернистых промоторов состоит в следующем. Карбокатион ацетона в присутствии кислотного агента взаимодействует с соединением, содержащим двухвалентную серу, и образует полумеркаптокеталь (образование полного меркаптокетала в условиях, когда тиогликолевая кислота имеется только в каталитическом количестве, а фенол присутствует в большом избытке, по-видимому, маловероятно):



Полумеркаптокеталь расщепляется с образованием нового карбокатиона:



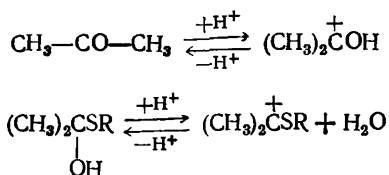
Этот карбокатион взаимодействует далее с фенолом, причем с большей скоростью, чем карбокатион ацетона



и далее процесс идет, как показано на стр. 90.

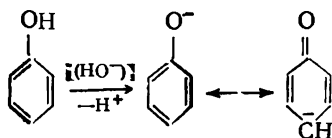
Большую реакционную способность катиона $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{SR}$ по сравнению с катионом $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{OH}$ проще всего объяснить меньшей элек-

электроотрицательностью серы по сравнению с кислородом. Обе реакции образования карбкатионов равновесны

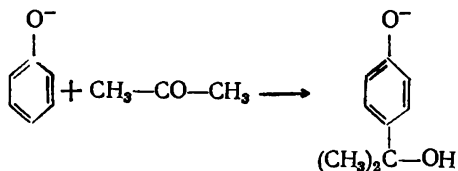


причем концентрация карбкатионов будет, естественно, зависеть от степени компенсации положительного заряда *p*-электронами атомов кислорода или серы. Во втором случае эта компенсация за счет меньшей электроотрицательности атома серы будет больше, а энергия карбкатиона и энергетический барьер его образования соответственно меньше, вследствие чего равновесие второй реакции будет смещено вправо в большей степени, чем для первой, и, следовательно, концентрация карбкатиона, содержащего серу, будет существенно больше. Приведенное объяснение хорошо согласуется с обнаруженной экспериментально^{71, 73, 74} прямопропорциональной зависимостью скорости лимитирующей стадии процесса от концентрации сернистого промотора.

Механизм образования дифенилолпропана в присутствии щелочных катализаторов противоположен катализу кислотами. Если роль кислот, как показано выше, заключается в активации электрофильного компонента, то действие щелочных агентов сводится к активации нуклеофильного компонента, т. е. молекулы фенола. Эта активация протекает, вероятно, путем отрыва протона и образования фенолят-аниона

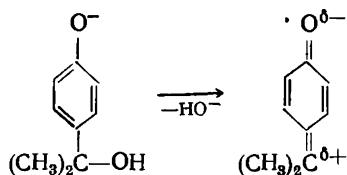


который значительно более реакционноспособен, чем неионизованный фенол. Фенолят-анион реагирует с молекулой ацетона с образованием аниона *o*-оксифенилдиметилкарбинола:

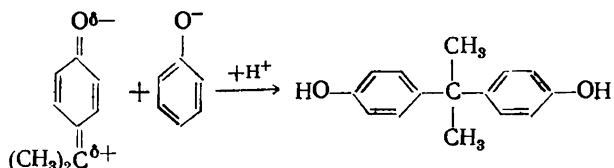


Этот карбинол в условиях щелочной конденсации непрочен и при температуре выше 100 °С теряет гидроксил с образованием *o*-изопропенилфенола. Следовательно, анион карбинола наиболее вероятно

будет перегруппировываться, давая поляризованную хиноидную структуру



которая реагирует со вторым фенолят-анионом, образуя дифенилолпропан:

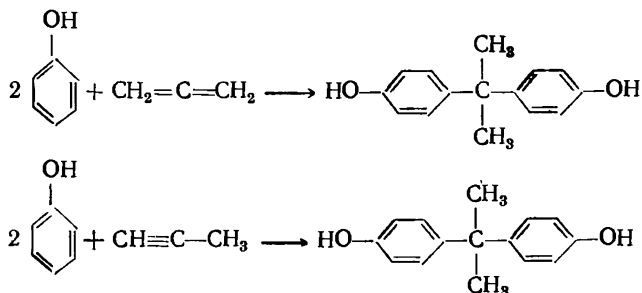


Фенолят-анион менее реакционноспособен, чем промежуточные соединения, образующиеся при кислотном катализе, поэтому синтез дифенилолпропана в присутствии щелочных агентов проходит при более высоких температурах.

ДРУГИЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

При конденсации фенола с ацетоном выделяется вода, которая снижает скорость реакции. Поэтому был проявлен большой интерес к способам получения дифенилолпропана, протекающим без выделения воды: взаимодействие фенола с алленом или метилацетиленом, с *n*- и *o*-изопропенилфенолами, с изопропенилацетатом, с бис-(органотио)-алканами, с галогенолефинами. Имеются также сообщения о получении дифенилолпропана из других видов сырья (на основе гидроперекиси изопропилбензола и др.).

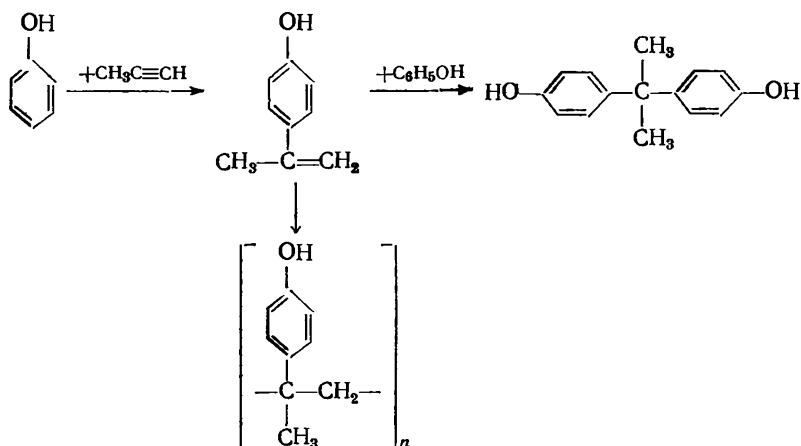
Алкилирование фенола алленом или метилацетиленом. Процесс алкилирования фенола алленом или метилацетиленом можно представить следующими реакциями:



В качестве катализаторов могут быть использованы конденсирующие агенты кислотного характера — сильные минеральные кислоты

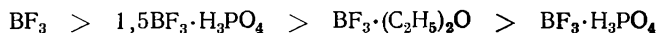
ты⁸³⁻⁸⁵, фенолсульфокислота, катализаторы Фриделя — Крафта (галогениды бора, цинка, железа, олова)⁸³, фтористый бор и комплексные соединения фтористого бора⁸³⁻⁹⁰ с ортофосфорной кислотой $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, с уксусной кислотой $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ и диэтиловым эфиром $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, а также сильнокислотные катиониты с сульфогруппами (сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола, сульфированные феноло-формальдегидные смолы)^{91, 92}.

Механизм взаимодействия фенола с метилацетиленом (или алленом) в присутствии этих катализаторов и протекающую побочно полимеризацию *n*-изопропенилфенола можно представить следующей схемой⁸⁹:



Отмечается⁸⁶ также возможность образования побочных продуктов за счет поликонденсации фенола с метилацетиленом.

Для синтеза дифенилолпропана из фенола и метилацетилена наибольший интерес представляют катализаторы на основе фтористого бора. По данным^{86, 87}, активность катализаторов $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ примерно одинакова (табл. 8), однако $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ более селективен. В этой же таблице приведены данные^{61, 88, 89}, которые несколько отличаются от только что упомянутых. Из них следует, что активность катализаторов на основе фтористого бора снижается в ряду:



При работе с BF_3 для достижения высоких выходов дифенилолпропана достаточно добавлять катализатор в количестве 2,5% от массы фенола, в то время как количество других катализаторов на основе фтористого бора необходимо повышать до 15%, но даже и при этом условии выход дифенилолпропана остается ниже, чем с BF_3 . Преимуществом BF_3 , помимо высокой активности, является легкость его регенерации и возможность возвращения в цикл. Для других катализаторов рециркуляция невыгодна. Например, в случае $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ рециркуляция приводит⁸⁶ к резкому уменьшению

Таблица 8. Активность катализаторов на основе фтористого бора

Катализатор	Мольное соотношение фенол:метил- ацетилен	Количество катализатора, вес. % от фенола	Темпера- тура, °C	Выход, % от теорети- ческого, считая на метилацетилен	
				дифени- лолпропана	полимера

По данным 86,87

$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	6:1	5,7	40—45	45,6	Нет данных
$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	5,5:1	5,7	80—85	46,6	
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	5,5:1	3,3	80—85	41,0	
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	5,5:1	2,2	45—50	49,5	
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	5,5:1	2,2	45—50	59,0*	
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$	5,5:1	4,2	45—50	54,5*	

По данным 61,88,89

BF_3	6:1	2,0	45—50	80±5	10±2
BF_3	12:1	2,5	45—50	90±3	8±3
$1,5\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	6:1	5,0	45—50	30±1	16
$1,5\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	6:1	15,0	45—50	76±1	21±3
$1,5\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	12:1	5,0	45—50	70±1	15±1
$1,5\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	12:1	15,0	45—50	89±1	7±1
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	6:1	1,5	45—50	9±1	14±2
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	6:1	12,0	45—50	69±1	15±2
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	12:1	1,5	45—50	43±1	24±1
$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	12:1	12,0	45—50	70±3	21±1
$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	6:1	15,0	45—50	18±1	42±1
$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	12:1	15,0	45—50	57±1	15±1

* Повышение выхода дифенилолпропана в этих опытах объясняется более мягкими условиями его выделения из реакционной массы.

степени конверсии метилацетилена и, следовательно, к увеличению продолжительности реакции, хотя выход дифенилолпропана повышается незначительно. Для катализатора $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ отрицательное влияние рециркуляции на скорость реакции несколько меньше, но с этим катализатором выход дифенилолпропана ниже.

Оптимальным мольным соотношением фенола к метилацетилену считают⁹³ 12:1, а наиболее благоприятной температурой 45—50 °C. Повышение температуры приводит к снижению выхода дифенилолпропана и увеличению смолообразования; при 100 °C образуется полимер с почти теоретическим выходом.

Вода является ингибитором реакции — содержание воды в реакционной смеси в количестве 0,2% снижает выход целевого продукта на 20%, а при содержании 1% реакция прекращается⁹³. Поэтому исходные реагенты и катализатор должны быть безводными. Для снижения образования полимеров добавляют в реакционную смесь^{89, 94} кристаллогидраты солей Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , V^{2+} в количестве 0,04% от массы фенола (с BF_3 содержание добавки-промотора повышается до 2,5%).

Для проведения синтеза в реактор загружают фенол и катализатор, поднимают температуру до заданной и пропускают метилацети-

лен. При использовании фтористого бора сначала насыщают им фенол при 42—45 °С до нужной концентрации, а затем при энергичном перемешивании с определенной скоростью барботируют метилацетилен.

Разделение продуктов реакции может быть осуществлено так же (см. гл. IV), как в случае синтеза дифенилолпропана конденсацией фенола с ацетоном. При использовании катализаторной системы фтористый бор + ортофосфорная кислота сначала реакцию смесь нейтрализуют содой или гидроокисью кальция, а затем с паром отгоняют фенол⁸⁸. Соединения фтористого бора с уксусной кислотой и с диэтиловым эфиром можно отогнать вместе с фенолом в вакууме⁸⁶. Применим также способ выделения дифенилолпропана из реакционной массы в виде кристаллического аддукта с фенолом, который разрушают методами, описанными в гл. IV. Иногда реакционную массу разбавляют водой и отделяют водный слой, содержащий катализатор, от органического, который состоит из фенола, дифенилолпропана и побочных продуктов. Затем из органического слоя отгоняют фенол.

Новохатка с сотр.⁹³ наиболее перспективным считают алкилирование фенола метилацетиленом или алленом в присутствии фтористого бора. Разработанный ими способ проверен на пилотной установке и состоит в следующем (рис. 4). Фенол, насыщенный в абсорбере 1 катализатором BF_3 , поступает в реактор 2, куда добавляют MnSO_4 , после чего при энергичном перемешивании пропускают предварительно осушенный метилацетилен. Выделение дифенилолпропана из реакционной массы осуществляют кристаллизацией его аддукта с фенолом (70,81% дифенилолпропана и 29,19% фенола).

Кристаллы аддукта отделяют на вакуум-фильтре 3, перекристаллизовывают из 30%-ной уксусной кислоты в аппаратах 7 и 9 и фильтруют суспензию на фильтре 11. От полученных кристаллов в плечном испарителе 13 отгоняют фенол, остатки уксусной кислоты и воду, а из куба аппарата выводят чистый дифенилолпропан.

Фильтрат (маточный раствор), полученный на фильтре 3 после отделения кристаллов аддукта, собирают в сборнике 4, откуда примерно $\frac{3}{4}$ фильтрата возвращают на синтез, а остальное количество направляют в испаритель 6 на регенерацию. Пары фенола и BF_3 , выходящие с верха испарителя, улавливаются в скруббере 5, орошаемом чистым фенолом. С низа испарителя 6 выводятся побочные продукты во избежание накапливания их в системе. Фильтрат, полученный после отделения кристаллов на фильтре 11 и содержащий уксусную кислоту, воду, немного дифенилолпропана и фенола, подвергают регенерации в колонне 10. Отогнанные в вакууме уксусную кислоту и воду возвращают на стадию перекристаллизации аддукта в аппарат 7, а дифенилолпропан с фенолом добавляют к смеси, выходящей из реактора и поступающей на фильтр 3 для отделения кристаллов аддукта.

При работе с 80%-ным метилацетиленом и соотношении фенола и метилацетилена от 8 : 1 до 9 : 1 был получен выход дифенилолпро-

пана ~90%. Используя 99%-ный метилацетилен, можно повысить выход продукта до 93—95% (в расчете на прореагировавший фенол). Потери BF_3 при абсорбции всего 1%, т. е. катализатор удается вернуть в цикл почти полностью. Описанный способ получения дифенилолпропана имеет существенные достоинства: процесс можно оформить по непрерывной схеме и получать качественный продукт; в процессе отсутствуют фенолсодержащие сточные воды. Однако при проведении этого процесса требуется тщательная осушка сырья, так как присутствие воды понижает скорость реакции и приводит к

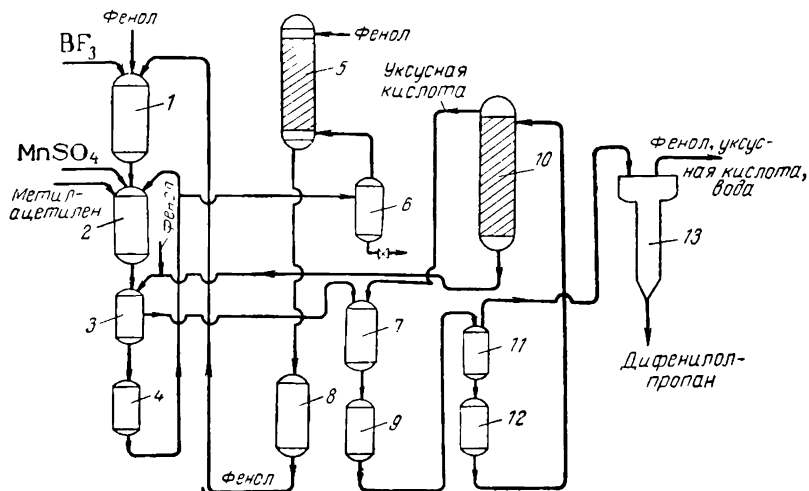


Рис. 4. Технологическая схема получения дифенилолпропана из фенола и метилацетилена:

1 — абсорбер; 2 — реактор; 3, 11 — фильтры; 4, 8, 12 — сборники; 5 — скруббер; 6, 13 — испарители; 7 — аппарат для растворения аддукта; 9 — кристаллизатор; 10 — ректификационная колонна.

выделению фтористого водорода, что вызывает сильную коррозию аппаратуры.

Для синтеза дифенилолпропана алкилированием фенола метилацетиленом в качестве катализаторов исследовались сильноокислотные ионообменные смолы, но полученные данные противоречивы. В работах^{91, 92} сообщается, что на катионитах амберлит ХЕ-100, дауэкс 50 × 4, пермутит QH и чемпро С-20 в статических условиях получен дифенилолпропан-сырец с выходом 80% на введенный метилацетилен (содержание целевого вещества в сыром продукте 71%). В работе⁸⁶ отмечалось, что на катионите КУ-2, который идентичен вышеуказанным катионитам амберлит ХЕ-100 и дауэкс 50 × 4, дифенилолпропан получен не был, хотя метилацетилен и поглощался. При опытах удалось выделить небольшое количество смол, и авторы считают, что они образовались за счет полимеризации метилацетилена.

Все эксперименты по синтезу дифенилолпропана на базе аллена или метилацетилена не получили промышленного развития. Это объясняется тем, что несмотря на многие преимущества, аллен и метилацетилен не являются доступными многотоннажными продуктами. Возможно, что с развитием масштабов пиролиза жидких углеводородных фракций на низшие олефины станет рентабельным выделять аллен и метилацетилен из получающегося при этом газа и тогда описанные синтезы могут приобрести промышленное значение.

Взаимодействие фенола и *n*-изопропенилфенола. Дифенилолпропан может быть получен взаимодействием фенола с *n*-изопропенилфенолом в присутствии кислотных или щелочных катализаторов^{83, 86, 97}. Кислотные катализаторы применяются те же, что и при конденсации фенола с ацетоном (хлористый водород, серная кислота, *n*-толуолсульфокислота, фосфорная кислота, BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , ионообменные смолы с сильнокислотными группами). Щелочными катализаторами служат феноляты, алкоголяты и карбонаты щелочных металлов или щелочные соли алифатических или ароматических карбоновых кислот. С кислотными катализаторами процесс проводится при комнатной температуре, так как при повышении температуры образуется значительное количество побочных продуктов; в присутствии щелочных катализаторов поддерживают температуру 100—150 °С. Скорость реакции и выход дифенилолпропана при использовании щелочных катализаторов выше, чем с кислотными.

Дифенилолпропан может быть получен из фенола и димеров *n*-изопропенилфенола⁹⁸⁻¹⁰¹. Смесь димеров и фенола расплавляют и насыщают хлористым водородом при 100 °С. Избыток фенола отгоняют с водяным паром, а дифенилолпропан перекристаллизуют из трихлорэтилена. За время реакции 1 ч выход дифенилолпропана составляет 93% (т. пл. 150 °С).

Преимуществом этого синтеза является то, что для его осуществления достаточны небольшие количества конденсирующих веществ, а недостаток заключается в малой доступности сырья — *n*-изопропенилфенола.

Взаимодействие фенола и *o*-изопропенилфенола. В зависимости от условий реакции процесс протекает в одну или две стадии⁸¹. При небольшом количестве щелочного катализатора и невысокой температуре (~145 °С) сначала образуется орто-орто-изомер дифенилолпропана, который затем в присутствии фенола и кислотного катализатора изомеризуется в дифенилолпропан.

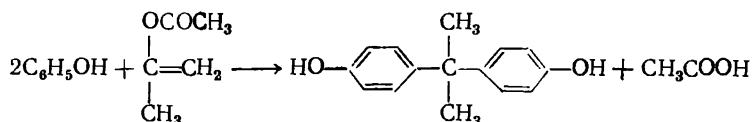
Первая стадия в присутствии фенолята натрия, взятом в количестве 0,1 моль на 1 моль *o*-изопропенилфенола, протекает за 3 ч с выходом 63% от теоретического. Изомеризация орто-орто-изомера дифенилолпропана — весьма длительный процесс; в присутствии серной кислоты он протекает за 24 ч с выходом дифенилолпропана 86%. Если количество фенолята натрия повысить до 0,4 моль на 1 моль *o*-изопропенилфенола, а температуру — до 165 °С, реакция

проходит в одну стадию с выходом дифенилолпропана 45%. Процесс можно провести в одну стадию и в присутствии кислотного катализатора, например серной кислоты, и промотора — тиогликолевой кислоты; при температуре, не превышающей 25 °С, за 24 ч выход дифенилолпропана составляет 73%.

Вместо *о*-изопропенилфенола для реакции можно взять *о*-окси-фенилдиметилкарбинол, *о*-изопропенилфенилацетат, а также смесь *о*- и *п*-изопропенилфенолов.

Описанный способ, по-видимому, не может представить практического интереса, так как *о*-изопропенилфенол является малодоступным сырьем. Кроме того, если процесс осуществляется в две стадии, значительно усложняется его технология и возрастает время реакции, а при проведении процесса в одну стадию с щелочным катализатором выход дифенилолпропана оказывается невысоким. В присутствии кислотного катализатора (H₂SO₄) и промотора (тиогликолевой кислоты) выход дифенилолпропана увеличивается, но значительно возрастает время реакции (до 24 ч). Следует также отметить, что при изомеризации наряду с дифенилолпропаном, вероятно, будет получаться и некоторое количество его орто-пара-изомера, и таким образом возникает вопрос о разделении изомеров и их использовании.

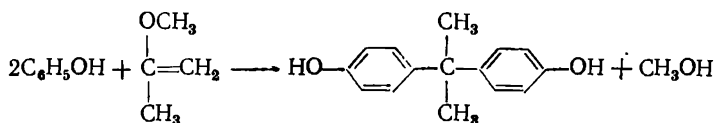
Синтез дифенилолпропана из фенола и изопропенилацетата. Процесс протекает по схеме:



В присутствии кислотных катализаторов (HCl, H₂SO₄ и др.) при избытке фенола и 40—70 °С за 2—6 ч достигается выход дифенилолпропана 65—74% в расчете на изопропенилацетат¹⁰²⁻¹⁰⁴. Разделение продуктов может быть осуществлено путем растворения реакционной массы в диизопропиловом эфире, нейтрализации кислотного катализатора водным раствором бикарбоната натрия и дистилляции в вакууме для отделения компонентов, имеющих более низкую температуру кипения, чем дифенилолпропан. Возможны и другие способы разделения.

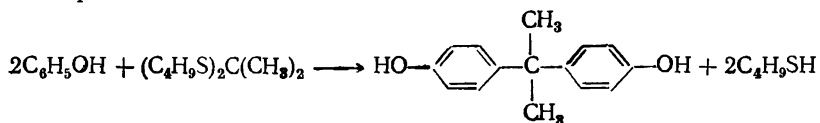
Часть образующейся уксусной кислоты взаимодействует с фенолом, давая фенилацетат, который разлагается на уксусную кислоту и фенол. Последний возвращают на синтез.

Вместо изопропенилацетата можно использовать метилизопропениловый эфир¹⁰⁵. В этом случае получают дифенилолпропан и метанол:



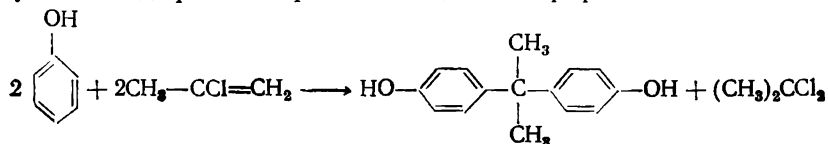
Таким образом, синтез на основе фенола и изопропенилацетата в условиях, описанных выше, протекает с низким выходом продукта и потому этот способ получения дифенилолпропана не может конкурировать с более эффективным процессом конденсации фенола с ацетоном.

Взаимодействие фенола и бис-(органотио)-алканов. Сырьем для получения дифенилолпропана могут служить 2,2-бис-(органотио)-пропаны и фенол^{106, 107}. Процесс с 2,2-бис-(*n*-бутилтио)-пропаном идет по реакции:



Реакция протекает в присутствии кислотных катализаторов (введение сокатализатора не требуется). При пропускании безводного хлористого водорода в смесь фенола и 2,2-бис-(*n*-бутилтио)-пропана в мольном соотношении 4 : 1 при 20—25 °С за время реакции 1 ч выход дифенилолпропана достигает 94,6% в расчете на 2,2-бис-(*n*-бутилтио)-пропан. Реакция интересна тем, что при низкой температуре она протекает с большой скоростью и позволяет достигать высоких выходов за короткое время.

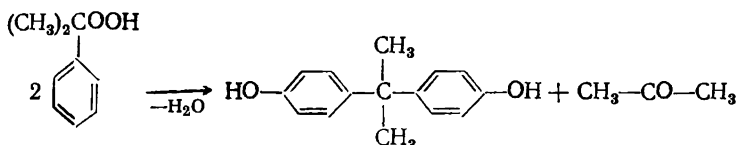
Реакции фенола с галогенолефинами. Взаимодействие фенола с галогенпроизводными олефинов приводит к образованию бис-оксифенилалканов, в частности по реакции 2-хлорпропена с фенолом получаются дифенилолпропан и 2,2-дихлорпропан:



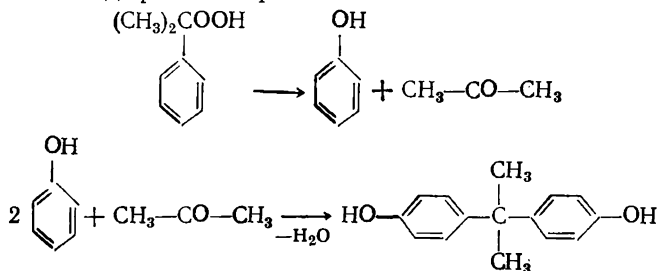
При мольном соотношении фенола и 2-хлорпропена 5 : 1, 52 °С и 2,5 ат в присутствии хлористого водорода и промотора — этилмеркаптана за время реакции 6 ч степень конверсии 2-хлорпропена в дифенилолпропан составила 30%, а в 2,2-дихлорпропан — 22% (без добавки этилмеркаптана эти величины соответственно равны 32,6 и 40,2%)¹⁰⁸. На катализаторах Фриделя — Крафта удается значительно повысить выход дифенилолпропана¹⁰⁹: с AlCl_3 выход продукта достигал 62% на израсходованный 2-хлорпропен. При использовании BF_3 выход дифенилолпропана был еще больше — 96% от теоретического.

Синтез дифенилолпропана на основе гидроперекиси изопропилбензола. Как известно, в производстве фенола и ацетона кумольным способом промежуточным продуктом является гидроперекись изопропилбензола (кумола), которая в присутствии кислотного катализатора разлагается на фенол и ацетон, выделяемые из реакционной массы ректификацией. В целях сокращения экономических затрат кажется целесообразным избежать эти две стадии и осуществить

синтез дифенилолпропана непосредственно из гидроперекиси изо-пропилбензола:



Однако попытки проведения такого синтеза показали^{110, 111}, что реакция протекает очень медленно и с невысоким выходом дифенилолпропана. В присутствии 72,5%-ной серной кислоты и этилмеркаптана за длительное время реакции (несколько дней) выход дифенилолпропана составил всего 31,6% (в расчете на гидроперекись), а без добавления этилмеркаптана дифенилолпропан не был получен совсем. При использовании безводного хлористого водорода с добавкой этилмеркаптана за 310 ч выход дифенилолпропана не превысил 35,2%. Невысокий выход дифенилолпропана, по-видимому, объясняется тем, что образование его протекает все-таки в две стадии: разложение гидроперекиси на фенол и ацетон и последующая конденсация их в дифенилолпропан:



Из уравнений видно, что при разложении гидроперекиси образуются фенол и ацетон в мольном отношении 1 : 1, т. е. создаются неблагоприятные условия для последующей реакции их конденсации — успешному протеканию ее способствует стехиометрическое соотношение компонентов (2 : 1) или лучше избыток фенола. Для поддержания стехиометрического соотношения фенол : ацетон предложены два способа — отгонка половины ацетона и добавление необходимого количества фенола.

По первому способу¹¹² сначала проводят разложение гидроперекиси и, не разделяя полученную массу на отдельные компоненты, отгоняют половину ацетона, после чего при 18—22 °С пропускают хлористый водород. За 24 ч достигается 78—83%-ный выход дифенилолпропана (т. пл. 151 °С). Таким образом, путем отгонки части ацетона удастся получить высокий выход продукта, но выигрыш в экономичности способа несколько снижается, так как упраздняется только стадия разделения массы, полученной при разложении гидроперекиси, а стадия разложения гидроперекиси остается.

При втором способе в зону реакции вводят необходимое количество фенола, причем его можно добавлять как к неразложившейся гид-

роперекиси¹¹³, так и к массе, полученной после ее разложения¹¹⁴. При введении фенола до стехиометрического соотношения время реакции все еще остается достаточно большим — примерно 20—24 ч; результаты значительно улучшаются при добавлении избытка фенола^{115–118}. Так, по патентам^{115, 116} при соотношении фенол гидроперекись = 4,5 : 1 (использовали техническую гидроперекись с 69% основного вещества) в присутствии 80%-ной серной кислоты и этилмеркаптана при 55 °С был получен дифенилолпропан с выходом 90% в расчете на гидроперекись. При соотношении фенол гидроперекись = 2,5 : 1 в растворе этилового спирта, насыщенного безводным HCl, выход сырого продукта составил около 100%. Однако наряду с высоким выходом дифенилолпропана в последнем случае наблюдался и высокий выход побочных продуктов. При использовании более концентрированной гидроперекиси (87%-ной) и высокого мольного соотношения фенол ацетон (>5 : 1) дифенилолпропан был получен с более высоким выходом и лучшего качества.

Процесс образования дифенилолпропана из гидроперекиси изопропилбензола проходит с большим выделением тепла, поэтому очень важен вопрос о его эффективном отводе^{115, 116, 119}. Например, предложено^{115, 116} смешивать фенол с катализатором и к полученной смеси медленно добавлять гидроперекись. Ее можно вводить в несколько мест по высоте реакционной зоны и в этом случае аппарат выполняют с удлиненной реакционной зоной (трубка и т. п.). Такие меры не только способствуют более эффективному отводу тепла, но и создают благоприятные условия для синтеза вследствие наличия большого избытка фенола в каждый момент времени. В патенте¹¹⁹ предложено использовать аппарат с удлиненной реакционной зоной, в которую тонкой пленкой подают смесь реагентов. Фенол и гидроперекись, предварительно растворенные в спирте (метиловом, этиловом) или эфире, пропускают через аппарат тонкой пленкой при 20 °С; одновременно параллельным током вводят хлористый водород. Время реакции 64 мин. Выход дифенилолпропана 65% (т. пл. 147—149 °С). Для отвода тепла можно также использовать растворители — углеводороды, спирты, эфиры.

Из двухстадийного механизма образования дифенилолпропана следует, что в начале процесса целесообразно создавать условия, благоприятные для разложения гидроперекиси, а затем — для конденсации фенола с ацетоном. В связи с этим в первый период реакции поддерживают более низкую температуру путем интенсивного перемешивания и охлаждения, а потом ее повышают и вводят сернистое соединение, ускоряющее образование дифенилолпропана^{115–118}.

Например, процесс может быть проведен следующим образом. По патентам^{115–117} фенол суспендируют в кислоте или в смеси растворителя с кислотой (3—10% кислоты от количества продукта). В полученную смесь при температуре от —20 до +35 °С постепенно добавляют гидроперекись изопропилбензола. После добавления всей гидроперекиси в смесь вводят этилмеркаптан или другое сернистое соединение, повышают температуру до 80 °С и поддерживают ее в

течение времени, необходимого для протекания реакции. По способу¹¹⁸ синтез проводят без растворителя. Поэтому на первой стадии температуру поддерживают несколько выше 40 °С, чтобы фенол был расплавленным. В аппарат загружают фенол и небольшое количество HCl и при 41—42 °С прибавляют 87%-ную гидроперекись. После введения гидроперекиси добавляют этилмеркаптан и повышают температуру до 80 °С. Через 2 ч из продуктов реакции выделяют дифенилолпропан (т. пл. 154—155 °С).

Несмотря на кажущуюся простоту метода получения дифенилолпропана из гидроперекиси изопропилбензола, экономические преимущества его и перспективность использования в промышленности не являются очевидными. Дело в том, что высокие выходы дифенилолпропана достигаются лишь тогда, когда к гидроперекиси добавляют фенол, поэтому полностью избежать стадии разложения гидроперекиси и выделения фенола из полученной массы невозможно. Кроме того, так как фенол берут в большом избытке по отношению к гидроперекиси, только небольшая часть ее не подвергается разложению и, следовательно, преимущества непосредственного синтеза реализуются мало. Недостатком способа является и то, что техническая гидроперекись, используемая для синтеза, содержит весьма реакционноспособные примеси α -метилстирола, ацетофенона, окиси мезитила, диметилфенилкарбинола и др. В присутствии кислотных катализаторов эти примеси конденсируются или реагируют с фенолом с образованием высококипящих продуктов, что приводит к потере фенола и к загрязнению дифенилолпропана. Вследствие этого фенол приходится очищать перед возвращением в цикл.

Из всех описанных в этой главе способов синтеза дифенилолпропана в промышленности используют только конденсацию фенола с ацетоном в присутствии кислотных катализаторов (серной или соляной кислоты, безводного хлористого водорода, ионообменных смол). Подробно эти процессы рассмотрены в соответствующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дианин А. П., ЖРФХО, 23, вып. 7—8, 488, 523 (1891).
2. Билик И. М., Серебряный А. М. и др., ЖОХ, 32, № 6, 1945 (1962).
3. Билик И. М., Серебряный А. М. и др., Хим. пром., № 2, 17 (1962).
4. Топчиев А. В., Тумерман Б. М., Буслова Е. М., в сб. «Нефтехимия, нефтехимические процессы и нефтепереработка», Изд. «Химия», 1964.
5. Alpine Chemische Aktiengesellschaft, англ. пат. 941995, 1963 г.; С. А., 60, 7957h (1964).
6. Francois—Marie K/Serho, фр. пат. 1353609, 1964 г.; С. А., 61, 1798d (1964).
7. Польск. пат. 52710, 1967 г., С. А., 68, 114249x, (1968).
8. Tokai Electrode, яп. пат. 54750, 1964 г.; G. P. R., 3, № 17, 5 (1964).
9. Kato Tokio et al., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 66, № 3, 352, A26 (1963); Экспр.-инф. ВИНТИ, «Пром. орг. синтез», № 31, 1963.
10. Tokai Elektrode, яп. пат. 28649, 1964 г.; G. P. R., 3, № 50, 5 (1964).
11. Shell Development, пат. США 2730552, 1956 г., С. А., 50, 7351g (1956).
12. Яп. пат. 5926, 1962 г., С. А., 59, 511h (1963).

13. Дорофеев Г. Н., Кривун С. В., Черкашина Л. В., ЖОХ, 33, 2970 (1963).
14. Герм. пат. 703005, 1941 г.
15. Пат. США 2625568.
16. Consortium für Elektrochemie Industrie, пат. ФРГ 1135488, 1964 г.; С. А., 58, 1404g (1963).
17. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1135489, 1963 г., С. А., 58, 1404 (1963).
18. Union Carbide, пат. США 2858342, 1958 г.; С. А., 53, 6165 (1958).
19. Du Pont de Nemours, пат. США 1986423, 1933 г.
20. Dow Chemical, пат. США 2359242, 1941 г.; С. А., 39, № 9 (1945).
21. Goodrich, пат. США 2468982, 1949 г.
22. Goodrich, пат. ФРГ 890798, 1953 г.
23. Shell Development, пат. США 2730553, 1956 г.; С. А., 50, 7351g (1956).
24. Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, англ. пат. 735215, 1955 г.; С. А., 50, 510 (1956).
25. Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, англ. пат. 735216, 1955 г.; С. А., 50, 510fg (1956).
26. Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, датск. пат. 87900, 1958 г.; С. А., 54, 1452g (1960).
27. Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, пат. ФРГ 970673, 1958 г., С. А., 54, 5580f (1960).
28. Feldmühle Papier- und Zellstoffwerke, фр. пат. 1234620, 1960 г.; Zbl., 6, 2239 (1963).
29. Societe des usines chimiques Rhone-Poulenc; англ. пат. 823640, 1959 г.; С. А., 54, 5580i (1960).
30. Societe des usines chimiques Rhone-Poulenc, пат. США 2923744, 1960 г.; С. А., 54, 10957h (1960).
31. Польск. пат. 44022, 1960 г.; С. А., 58, 8973f (1963).
32. Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1963 г.
33. Remond J., Rev. prod. chim., 66, № 1313, 507 (1963).
34. Remond J., Rev. prod. chim., 66, № 1314, 102 (1963).
35. Пат. США 3029279, 1962 г.; С. А., 57, 9669 (1962).
36. Technical Tape, пат. США 2762846.
37. Union Carbide, пат. США 2936272, 1960 г.; РЖХим, № 12, 429 (23), 12АШ, 1961.
38. Карапетянц М. Г., Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953 г.
39. Hubbard W. N., Knowlton J. W., Huffman H. M., J. Am. Chem. Soc., 70, № 10, 3259 (1948).
40. Hanzlik V., Hanzlik M., Babicka V., Chem. Prum., 6 (31), № 5, 201 (1956).
41. Resinous Products Chemical, англ. пат. 428944, 1933 г.; С. А., 29, 6908 (1935).
42. Пат. США 1978949, 1934 г.
43. Distillers, англ. пат. 557976, 1942 г.; С. А., 39, 3552 (1945).
44. Глобус Р. Л., Билик И. М., Брудзь В. Г., Пластмассы, № 3, 6970 (1961).
45. Глобус Р. Л., Билик И. М. и др., авт. свид. СССР 129814, 1960 г.; Бюлл. изобр., № 13 (1960).
46. Пат. ГДР 14472, 1958 г.; С. А., 53, 14063 (1959).
47. Чехосл. пат. 92108, 1959 г.; РЖХим, 6Л145 (1961).
48. Серебряный А. М., канд. дисс., ИРЕА, 1964.
49. Билик И. М., Глобус Р. Л. и др., Труды ИРЕА, вып. 25, 191 (1963).
50. Napi I., Fereenczy S., С. А., 52, 16275 (1958).
51. Shell Development, пат. США 2775620, 1960 г.; С. А., 51, 6997 (1957).
52. Ciba, англ. пат. 903062, 1962 г.
53. Ciba, пат. США 3264358, 1966 г.
54. Baker W., Curtis R. F., McOmie J. F. W., J. Chem. Soc., 1952, 1774.
55. Christopher W. F., Fox D. W., Polycarbonates, New York, 1962.
56. Neuman F. W., Smith W. E., J. Org. Chem., 31, № T-12, 4318 (1966).

57. Дианин А. П., ЖРФХО, 46, 6, 1310 (1914).
58. Baker W., Floyd A. I., McOmie J. F. W., Chem. a. Ind., № 10, 256 (1955).
59. Baker W., Floyd A. I. et al., J. Chem. Soc., 1956, 2010.
60. Reinking N. H., Barnabeo A. E., Anal. Chem., 37, № 3, 395 (1965).
61. Сучков В. В., канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967.
62. Corson В. В., Heintzelman W. J. et al., J. Org. Chem., 23, № 4 544 (1958).
63. Schnell H., Grimm H., Angew. Chem., 75, № 14, 662 (1963).
64. Егоров Н. Ф., Соколов А. В., ЖАХ, 23, вып. 8 (1968).
65. Неницеску К. Д., Органическая химия, Издательство, 1963, т. I стр. 478.
66. Braun J., Ann., 472, 1 (1929).
67. Zinske T., Grütters M., Ann., 343, 85 (1905).
68. Leibnitz E., Naumann K., Chem. Techn., № 3, 5 (1951).
69. Лаврушин В. Ф., ДАН СССР, 86, № 2, 309 (1952).
70. Вальяшко Н. А., Лаврушин В. Ф., Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 6, 13 (1941).
71. De Jong J. I., Dethmers F. H. D., Rec. trav. chim., 84, № 4, 461 (1965); С. А., 63, 680b (1965).
72. Серебряный А. М., канд. дисс., ИРЕА, 1964.
73. Kato Tokio, Nippon Kagaku Zasshi, 84 (6), 459 (1963); С. А., 59, 13781 (1963).
74. Ghosh P. K., Guha T., Saha A. N., J. Appl. Chem., 17, № 8, 239 (1967).
75. Максудова Х. Я., Рустамов Х. Р., Усманов Р. У., Узб. хим. ж., 13, № 1, 27 (1969).
76. Лосев И. П., Смирнова О. В. и др., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. X, VIII, 1965, Москва.
77. Гервиц Э. С., Тумерман Б. М., Нефтеперераб. и нефтехим., 7, 35 (1965).
78. Тумерман Б. М., Гервиц Э. С., Весела И. В., Нефтеперераб. и нефтехим., 8, 46 (1965).
79. Гервиц Э. С., канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.
80. Кнунянц И. Л., Чэнь Цин-Юнь и др., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1, № 1, 114 (1960).
81. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1260478, 1968 г.
82. Shell Development, пат. США 2602821, 1952 г.
83. Union Carbide, пат. США 2884462, 1959 г.; С. А., 53, 16082h (1959).
84. Union Carbide, англ. пат. 831996, 1960 г.
85. Голл. пат. 101448, 1962 г.; С. А., 58, 1404с (1963).
86. Вайсер В. Л., Рябов В. Д., Нефтехимия, 2, № 4, 577 (1962).
87. Рябов В. Д., Вайсер В. А., авт. свид. СССР 143812, 1961 г.; Бюлл. изобр., № 1 (1962).
88. Новохатка Д. А., Глушкова А. А., Четверикова Н. М., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 7, № 5, 586 (1962).
89. Новохатка Д. А., Матюшинский Б. В., Мохова В. С., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 8, № 5, 593 (1963).
90. Толчиев А. В., Завгородний С. В., Паушкин Я. М., Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд. АН СССР, 1956.
91. Union Carbide, пат. ФРГ 1161284, 1964 г.; С. А., 60, 11943 (1964).
92. Union Carbide, пат. ФРГ 1160447, 1964 г.
93. Новохатка Д. А., Матюшинский Б. В., и др., Хим. пром., № 3, 175 (1966).
94. Фрейдлин Г. Н., Новохатка Д. А., и др., авт. свид. СССР 148032, 1962 г.; Бюлл. изобр., № 12, 24 (1962).
96. Farbenfabriken Bayer, бельг. пат. 487307, 1962 г.;
97. Farbenfabriken Bayer, бельг. пат. 611184, 1961 г.; С. А., 57, 12383 (1962).

98. Ciba, англ. пат. 912288, 1962 г.; С. А., 59, 11338a (1963).
99. Ciba, канад. пат. 659835, 1963 г.; Canadian Patent Office Record, № 12, 2002 (1963).
100. Ciba, яп. пат. 6228, 1962 г.; G. P. R., 1, № 23, 25 (1862).
101. Ciba, пат. США 3264357, 1966 г.
102. Union Carbide, пат. США 2858343, 1958 г.; С. А., 53, 7106 (1959).
103. Union Carbide, пат. ФРГ 1039259, 1959 г.
104. Union Carbide, англ. пат. 794476, 1958 г.; С. А. 53, 300f (1959).
105. Shell Development, пат. США 2779800, 1957 г.
106. Shell Development, пат. США 2602821, 1952 г.; С. А., 47, 7544e (1953).
107. Naamlouze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, англ. пат. 710049, 1954 г.
108. Shell Development, пат. США 2602822, 1952 г.
109. Новохатка Д. А., Матюшинский Б. В. и др., авт. свид. СССР 161778, 1964 г.; Бюлл. изобр., № 8 (1964).
110. Shell Development, пат. США 2713072, С. А., 50, 12113h (1956).
111. Naamlouze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, англ. пат. 736943, 1955 г.; С. А., 50, 15589g (1956).
112. Bergwerksgesellschaft Hibernia, англ. пат. 766549, 1957 г.; С. А., 51, 12978e (1957).
113. Bergwerksgesellschaft Hibernia, фр. пат. 1085524, 1955 г.; Chem. ZBL, 7792 (1957).
114. Chemische Werke Albert, фр. пат. 106475, 1954 г.; Zbl., 1956, 2597.
115. Shell Development, пат. США 2669588, 1954 г.; С. А., 49, 2499h (1955).
116. Naamlouze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, англ. пат. 721336, С. А., 49, 7593i (1955).
117. Naamlouze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, голл. пат. 81775, 1956 г.; С. А., 51, 12139f (1957).
118. Билик И. М., Серебряный А. М., и др., авт. свид. СССР 162536, 1962 г.; Бюлл. изобр., № 10 (1964).
119. Naamlouze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, голл. пат. 85028, 1957 г.; С. А., 52, 11120h (1958).

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С АЦЕТОНОМ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

УСЛОВИЯ ПРОЦЕССА

Серная кислота является активным конденсирующим агентом при взаимодействии фенола с ацетоном. Однако концентрированная кислота обладает нежелательным сульфлирующим действием на диоксиарилалканы и другие оксисоединения и дает незначительную концентрацию протонов. Так, например, при проведении реакции с 96%-ной H_2SO_4 дифенилолпропан не образовывался даже за длительное время (2 суток). Реакционная масса содержала продукт сульфирования фенола.

На рис. 5 показана зависимость выхода дифенилолпропана от концентрации серной кислоты для следующих условий реакции¹: температура 20 °С, молярное соотношение фенол : ацетон : серная кислота 2 : 1 : 3,8, время реакции 48 ч. Как видно из графика, для получения хороших выходов дифенилолпропана наиболее благоприятной является 70—78%-ная H_2SO_4 . При концентрации кислоты ниже 60% реакция практически не идет. На практике применяется

Таблица 9. Влияние концентрации кислоты и времени реакции на свойства дифенилолпропана-сырца (20 °С, молярное соотношение фенол:ацетон:кислота = 2:1:3,8)*

Концентрация кислоты, вес. %	Время реакции, ч	Свойства дифенилолпропана-сырца		
		цвет	т. пл., °С	оптическая плотность раствора в ацетоне**
70,0	4	Белый	151	0,018
70,0	8	То же	152	0,028
70,0	24	»	152	0,048
70,0	48	Желтый	135—137	0,110
72,8	4	Белый	151—152	0,025
72,8	8	Светло-желтый	149—150	0,025
72,8	24	Светло-кремовый	146—148	0,097
75,8	4	Белый	150—151	0,030
75,8	8	Светло-желтый	142—143	0,322
75,8	24	Темно-желтый	139—140	0,220
75,8	48	Коричневый	137	0,520

* Дифенилолпропан-сырец выделяли из реакционной массы фильтрованием и промывали водой до нейтральной реакции.

** Оптическую плотность определяли по методике¹.

70—76%-ная кислота. Изменение выхода дифенилолпропана для этой области концентраций в зависимости от времени при 20 °С и соотношении фенол : ацетон : кислота = 2 : 1 : 3,8 показано на рис. 6. Видно, что с 70%-ной кислотой реакция протекает очень медленно и максимальный выход продукта (40,3%) достигается лишь за 48 ч. При повышении концентрации кислоты до 75,8% реакция в основном заканчивается через 8 ч и максимальный выход дифенилолпропана составляет 68,5%.

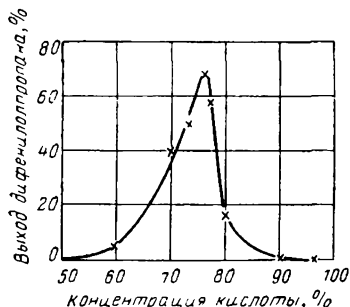


Рис. 5. Зависимость выхода дифенилолпропана от концентрации серной кислоты.

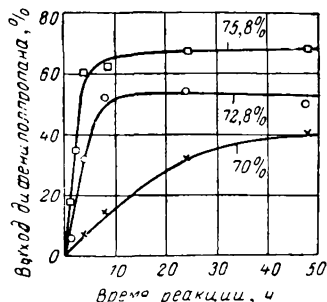


Рис. 6. Зависимость выхода дифенилолпропана при использовании серной кислоты разной концентрации от времени реакции.

Более высокое качество имеет дифенилолпропан-сырец, полученный за короткое время и с использованием менее концентрированной кислоты (табл. 9). Соответственно эти же образцы имеют значительно лучшее качество и после очистки перекристаллизацией.

По мере протекания реакции выделяющаяся вода разбавляет серную кислоту, что отрицательно сказывается на скорости процесса. Поэтому предложено² во время реакции добавлять 94%-ную H_2SO_4 в таком количестве, чтобы поддерживать постоянную концентрацию кислоты 73—74%.

Реакция конденсации протекает с хорошим выходом при расходе серной кислоты ~4 моль на 1 моль ацетона. Однако для предотвращения затвердевания реакционной массы количество кислоты повышают до 6—7 моль. При большом времени реакции с увеличением количества кислоты качество продукта несколько ухудшается.

Из рис. 6 видно, что каждой концентрации кислоты соответствует свой максимальный выход дифенилолпропана при данных условиях процесса—при 20 °С и мольном соотношении фенол : ацетон : кислота = 2 : 1 : 3,8 для кислоты концентрацией 70, 72,8 и 75,8% он составляет соответственно 40, 52 и 68,5%. Более высокие выходы можно получать, увеличивая температуру реакции или мольное соотношение фенола к ацетону. В табл. 10 приведены полученные авторами данные об изменении выхода и показателей дифенилолпропана в зависимости от температуры при разном времени реакции.

На рис. 7 показаны максимальные выходы дифенилолпропана при разной температуре, полученные при использовании 72,8%-ной кислоты. Видно, что повышение температуры до 40 °С значительно увеличивает скорость реакции и выход продукта. При дальнейшем повышении температуры до 50 °С выход дифенилолпропана сокращается и возрастает количество побочных продуктов. В последнем случае продукт имеет темно-серый цвет и очень низкую температуру плавления (120—121 °С), причем его качество остается низким даже после перекристаллизации, поэтому температура выше 40 °С не рекомендуется.

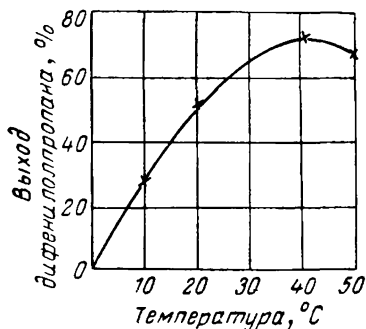


Рис. 7. Зависимость выхода дифенилолпропана от температуры.

С увеличением мольного соотношения компонентов при 40 °С не только повышается скорость процесса и увеличивается выход дифенилолпропана, но и значительно улучшается качество продукта. Так, если при мольном соотношении фенол : ацетон : кислота = 2 : 1 : 6 (температура 40 °С, время реакции 4 ч) продукт получается окрашенным в розовый цвет с температурой плавления, не превышающей 143—145 °С (выход 62,7%), то при тех же условиях, но при мольном соотношении

4 : 1 можно получить белый продукт со значительно более высокой температурой плавления (152—153 °С); выход его 80,2%.

В качестве промотора при получении дифенилолпропана в среде серной кислоты особенно часто рекомендуется тиогликолевая кислота³⁻⁶. Ее значительное ускоряющее действие видно из следующих результатов опытов (72,8%-ная кислота, мольное соотношение фенол : ацетон : кислота = 2 : 1 : 6, температура 40 °С):

Время реакции, ч	0,5	2,0	4
Выход дифенилолпропана, % от теоретического			
без промотора	—	56,0	62,7
с промотором	81,9	—	80,0

Увеличение мольного соотношения фенол : ацетон до 4 : 1, так же, как и в случае отсутствия промотора, повышает качество продукта⁵.

Высокие выходы дифенилолпропана могут быть достигнуты с применением сероводорода в качестве промотора^{7, 8}. Например, при концентрации кислоты 73,7%, мольном соотношении фенол : ацетон : кислота = 2 : 1 : 6,7, температуре 40 °С и времени реакции 2 ч степень превращения фенола составила 86,7%; выход дифенилолпропана 83,8% от теоретического в расчете на превращенный фенол. Около 16% превращенного фенола расходуются на побочное взаимодействие с ацетоном и на образование продуктов сульфид-

Таблица 10. Влияние температуры и времени реакции на выход и свойства дифенилолпропана-сырца (72,8%-ная кислота, молярное соотношение фенол : ацетон : кислота = 2 : 1 : 6)

Температура, °С	Время реакции, ч	Выход ДФП % от теоретического	Свойства дифенилолпропана-сырца		
			цвет	т. пл., °С	оптическая плотность раствора в ацетоне
20	4	51,0	Белый	153—154	0,025
20	24	51,7	Кремовый	134—136	0,315
40	2	56,0	Желтый	150—152	0,030
40	4	62,7	Розовый	143—145	0,150
40	8	71,2	То же	137	0,152
40	12	72,9	»	134—135	0,290
50	2	68,3	Серый	148—151	0,160
50	8	60,0	Темно-серый	120—121	> 2

рования фенола (авторы отмечают, что выход дифенилолпропана можно повысить до 90—96%, если ацетон дозировать в смесь постепенно).

При использовании в качестве промоторов тиоалкансульфокислот, а также солей и эфиров этих кислот⁹, ¹⁰ процесс рекомендуется проводить в среде 85—96 %-ной серной кислоты (2 моль H₂SO₄ на 1 моль ацетона), разбавленной уксусной кислотой (1 : 1 по весу), при 15—25 °С и молярном соотношении фенола к ацетону в исходной смеси 5 : 1. При этом выходы дифенилолпропана по ацетону и фенолу соответственно были: при добавлении β-тиоэтансульфоната натрия 91,6 и 86,1%, с ω-тиопропансульфонатом натрия 86,3 и 78%, с этилмеркаптаном 73 и 73%, с изопропилмеркаптаном 52 и 77%. Если соотношение фенол : ацетон понижали до 2 : 1, выходы уменьшались: с β-тиоэтансульфонатом натрия до 60,2% и 88,2%, с этилмеркаптаном до 27,9%, с α-тиопропионовой кислотой до 9,2%, с α-тиоуксусной до 0. Разбавление серной кислоты уксусной кислотой усложняет технологическую схему, так как появляется дополнительная стадия извлечения фенола и уксусной кислоты из маточного раствора.

Из вышесказанного следует, что конденсация фенола с ацетоном протекает наиболее успешно, если концентрация серной кислоты не превышает 76,0%. Оптимальные температуру и время реакции выбирают в зависимости от принятой концентрации кислоты, но обычно температура не превышает 40 °С, а время реакции 8 ч. Увеличению выхода дифенилолпропана и улучшению его качества способствует повышенное молярное соотношение фенола к ацетону. Однако в промышленности фенол и ацетон берут в стехиометрическом соотношении, так как при большом избытке фенола усложняется разделение продуктов реакции.

ВЫДЕЛЕНИЕ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА ИЗ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ И ЕГО ОЧИСТКА

После того как синтез закончился, кристаллы дифенилолпропана отделяют от кислоты и непрореагировавших компонентов и промывают водой. Минеральную кислоту следует удалять полностью,

так как ее присутствие даже в небольшом количестве препятствует получению высококачественного продукта.

Полное удаление кислоты путем промывки водой достигается с трудом и при этом расходуются очень большие объемы воды, поэтому остатки кислоты обычно удаляют нейтрализацией. Для этого используют гидроокиси, карбонаты или бикарбонаты щелочных металлов. Необходимо отметить, что количество добавляемого щелочного агента нужно строго рассчитывать, так как избыток его приводит к частичному разложению дифенилолпропана при последующей обработке.

Полная нейтрализация кислоты, содержащейся в дифенилолпропане, затруднена тем, что эта операция проводится в гетерофазной системе. Предложено несколько путей для преодоления этих затруднений. Одним из этих путей является приготовление эмульсии дифенилолпропана-сырца в воде¹¹. Для этого дифенилолпропан-сырец, отмытый от основного количества кислоты и содержащий до 50% влаги, взмучивают в воде (на 1 вес. ч. дифенилолпропана 2 вес. ч. воды), добавляют к нему 33%-ный раствор едкого натра, перемешивают и нагревают. При 94—97 °С дифенилолпропан плавится и образует с водой эмульсию. Затем добавляют еще раствор едкого натра в таком количестве, чтобы охлажденная и отфильтрованная проба имела рН от 7,8 до 8,2. Смесь перемешивают в течение 0,5 ч при 97 °С и охлаждают, быстро добавляя воду (1 вес. часть), чтобы продукт выпадал в осадок. Охлаждение продолжают до температуры ниже 35 °С, чтобы снизить потери дифенилолпропана. Отфильтрованный и высушенный продукт не содержит едкого натра и солей. Этот способ¹² использовался в Германии на промышленной установке в 1945—1949 гг.

Однако в связи с тем, что требования к качеству дифенилолпропана возрастали, начали появляться патенты на методы очистки дифенилолпропана перекристаллизацией из органических растворителей, не смешивающихся с водой; тогда стадия нейтрализации совмещалась со стадией счистки¹³⁻¹⁶. В этих способах полное удаление кислоты достигается благодаря тому, что остатки кислоты нейтрализуются после растворения дифенилолпропана в органическом растворителе, т. е. в гомогенной системе. Описано несколько вариантов процесса.

По одному из них дифенилолпропан суспендируют в воде и нейтрализуют раствором щелочного агента. Отфильтрованный и нейтрализованный продукт, содержащий около 40% воды и немного фенола, растворяют в органическом растворителе при перемешивании и нагревании с обратным холодильником. Затем мешалку останавливают и, не снижая температуры, разделяют массу на два слоя: водный, содержащий фенол и неорганическую соль, полученную при нейтрализации, и органический, содержащий дифенилолпропан и побочные продукты. Из органического слоя при охлаждении выделяются кристаллы дифенилолпропана, которые отделяют на центрифуге и промывают чистым растворителем.

Можно после нейтрализации не отфильтровывать продукт, а ко- всей массе добавлять растворитель. В этом случае полученную суспензию нагревают при перемешивании до растворения дифенилолпропана; остатки кислоты в это время полностью нейтрализуются. Далее осуществляют разделение слоев и кристаллизацию продукта, как описано выше. При таком способе очистки облегчается процесс нейтрализации и сохраняется фенол, содержащийся в продукте, — он растворяется в растворителе, из которого может быть регенерирован. И, наконец, можно к дифенилолпропану добавить одновременно воду и растворитель, после чего провести нейтрализацию, подогреть суспензию до растворения дифенилолпропана и осуществить затем все вышеописанные операции.

Некоторые исследователи полагают, что стадию нейтрализации кислоты можно совсем избежать, если операции добавления воды и разделения слоев провести несколько раз^{15, 16}. Для лучшего разделения слоев добавляют NaCl в небольшом количестве. После того как вода добавлена последний раз, разделение слоев необязательно; смесь можно сразу охладить для последующей кристаллизации дифенилолпропана.

Для полной нейтрализации кислоты приходится вводить некоторый избыток основного агента сверх теоретического количества. Но при использовании растворимых в воде оснований трудно добиться нейтральной среды — дифенилолпропан часто имеет ясно выраженную щелочную реакцию. Это относится даже к такому слабому основанию, как бикарбонат натрия, основные свойства которого значительно усиливаются при нагревании вследствие его разложения и выделения двуокиси углерода. Поэтому была предложена нейтрализация мелом¹⁷ — он нерастворим в воде, и, по мнению авторов¹⁷, его можно применять в большом избытке, не опасаясь создания щелочной среды.

Нейтрализация мелом приводит к образованию очень тонкодисперсного осадка сульфата кальция, затрудняющего фильтрование реакционной массы, поэтому¹⁷ нейтрализацию проводят в две ступени: основное количество кислоты нейтрализуют кальцинированной содой, а остатки — мелом. По этому способу отфильтрованную пасту дифенилолпропана, содержащую 30—32% кислоты, не промывают водой, а смешивают с органическим растворителем (например, хлорбензолом) и при 20—25 °C нейтрализуют кальцинированной содой. Далее температуру повышают до 88—90 °C и выдерживают смесь при этой температуре в течение 2 ч. В это время происходит полное растворение и нейтрализация основного количества кислоты (остаточная кислотность ~0,04%). Затем, не понижая температуры раствора, разделяют слои (верхний слой — раствор дифенилолпропана в хлорбензоле, нижний — суспензия сульфата натрия в воде). Органический слой охлаждают до 30 °C, добавляют мел и снова повышают температуру до 88—90 °C. Горячую суспензию отфильтровывают от избытка мела и остатков сульфата кальция и направляют на кристаллизацию.

При работе по такому способу нет фенолсодержащих сточных вод, что является его преимуществом. Однако, по-видимому, исключение стадии водной промывки может привести к некоторому снижению качества продукта, что усложнит его очистку. Кроме того, появляются большие отходы сульфата натрия.

Возможны и другие способы выделения дифенилолпропана из реакционной массы и его очистки. Так, например, реакционную массу по окончании синтеза смешивают с хлорбензолом и водой и нагревают до растворения дифенилолпропана¹⁸. Органический слой отделяют от водного и промывают водой. Затем органический слой перегоняют в вакууме для отделения воды, хлорбензола, фенола. Оставшийся расплав продувают паром при 170—175 °С и остаточном давлении 10 мм рт. ст. для удаления промотора, содержащего серу. Способ рекомендуется лишь в том случае, если на синтез берут избыток фенола по сравнению со стехиометрическим. Вследствие того что растворитель содержит большое количество непрореагировавшего фенола, выделение из него чистого дифенилолпропана кристаллизацией затруднено, и поэтому применяется вакуумная отгонка.

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ РАСХОДА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Одним из недостатков сернокислотного способа является большой расход серной кислоты. Для производства 1 т дифенилолпропана используют около 3 т кислоты (в расчете на моногидрат) (5,8 моль на 1 моль ацетона). При этом потери кислоты (в основном с промывной водой) составляют 1—1,2 т (моногидрата) на 1 т дифенилолпропана. Кроме того, получается до 2,8 т отработанной 69—71%-ной кислоты, загрязненной органическими примесями; использование ее представляет известные трудности. Недостатком способа является также образование большого количества (6 т/т) фенолсодержащих сточных вод кислотного характера. Поэтому на протяжении ряда лет проводились работы по изысканию возможностей сокращения расхода кислоты. Для этого предложены два пути: уменьшение количества кислоты, подаваемой в реактор, и возвращение отработанной кислоты на синтез.

Уменьшение количества кислоты, подаваемой в реактор. Как отмечалось выше, количество добавляемой серной кислоты составляет примерно 6 моль на 1 моль ацетона, так как при меньшем содержании кислоты реакционная масса становится настолько густой, что ее нельзя перемешивать и выгружать.

В патентах голландской фирмы Ketjen часть кислоты предлагается заменить толуолом, хлорбензолом или другим органическим растворителем, не смешивающимся с водой^{19, 20}. В отличие от ранее известных способов, когда растворителя добавляли немного (около 5% от количества дифенилолпропана) — для разжижения массы, в этом способе используется столько растворителя, чтобы его хватило для перекристаллизации дифенилолпропана (например, вдвое

больше, чем имеется дифенилолпропана). Таким образом, процесс конденсации совмещается со стадией очистки продукта. Помимо снижения расхода кислоты преимущество этого способа состоит также в том, что дифенилолпропан, кристаллизуясь в органическом растворителе, образует крупные легко отделяемые кристаллы.

Способ осуществляется, например, следующим образом. К смеси ~ 4 моль фенола и ~ 7 моль толуола при перемешивании добавляют ~ 4 моль 77,5%-ной серной кислоты и 0,02 моль тиогликолевой кислоты при 20 °С. После этого в течение 3 ч при 25 °С дозируют 2 моль ацетона. Затем смесь выдерживают еще 7 ч при 35 °С. После добавления 60 моль воды смесь подогревают до 82 °С. Водный слой отделяют, добавляют 20 моль свежей воды и доводят рН водного слоя до 4, прибавляя бикарбонат натрия. Этот слой спускают и добавляют еще 66 моль воды с температурой 80 °С. Смесь медленно охлаждают (3 ч) до 25 °С при перемешивании. Кристаллы дифенилолпропана центрифугируют и сушат. По этим данным при использовании растворителей расход кислоты снижается втрое — с 6 до 2 моль на 1 моль ацетона (1 т H_2SO_4 на 1 т дифенилолпропана). Выход отработанной 25%-ной кислоты составляет 3,5 т на 1 т дифенилолпропана, количество фенолсодержащих сточных вод 3,35 т на 1 т дифенилолпропана.

Было установлено^{20, 21}, что в случае использования растворителей появляется еще одна возможность уменьшения расхода кислоты — путем повышения ее концентрации. Если обычно в синтезе используют 73%-ную кислоту, то в присутствии растворителей применение даже 85%-ной кислоты не приводит к увеличению доли нежелательных побочных реакций. При работе с такой концентрированной кислотой очень важно соблюдать порядок добавления реагентов, а именно, к смеси фенола, толуола и тиогликолевой кислоты добавлять раздельно (но одновременно) с определенной скоростью серную кислоту и ацетон. Способ позволяет снизить расход кислоты еще вдвое. Например, используя толуол и промотор — тиогликолевую кислоту — при указанном выше соотношении компонентов (кроме количества кислоты, которое берется примерно вдвое меньше), расход серной кислоты составил всего 0,9 моль на 1 моль ацетона (0,4 т на 1 т дифенилолпропана), а количество отработанной 25%-ной кислоты снизилось до 1,6 т на 1 т дифенилолпропана. Соответственно уменьшению расхода воды на промывку снижается количество фенолсодержащих сточных вод — до 1,34 т на 1 т дифенилолпропана.

Таким образом, по данным указанных патентов, используя описанный способ, можно почти в шесть раз снизить расход серной кислоты и значительно уменьшить количество отходов. Однако образующаяся разбавленная кислота не может быть использована в синтезе дифенилолпропана, и для нее приходится искать другие области применения.

Возвращение отработанной кислоты в реактор. В литературе отмечалась¹² возможность возвращения на синтез отработанной сер-

ной кислоты после ее «укрепления». Однако серная кислота содержит различные органические примеси, в результате чего качество получаемого дифенилолпропана может ухудшиться. Было показано⁸, что качество продукта остается на высоком уровне, если синтез в присутствии отработанной кислоты вести в течение более короткого времени (2 ч), причем ацетон в реактор добавлять постепенно. Обычно сокращение времени реакции до 2 ч несколько уменьшает выход дифенилолпропана, но в присутствии отработанной кислоты такого уменьшения не наблюдается, по-видимому, за счет превращения побочных веществ, содержащихся в отработанной кислоте, с образованием дифенилолпропана. Недостающее для синтеза количество серной кислоты вследствие сорбции ее дифенилолпропаном восполняется соответствующей подачей свежей кислоты.

Отмечается⁸, что для получения высококачественного дифенилолпропана большое значение имеет чистота применяемой кислоты, например при работе с технической серной кислотой, содержащей 92,5% основного вещества, раствор дифенилолпропана в ацетоне содержит нерастворимые примеси и окрашен в светло-коричневый цвет. Влияние качества кислоты в еще большей степени сказывается при работе с рециркуляцией — от этого зависит не только оптическая плотность растворов, но и температура плавления дифенилолпропана. В этом случае пригодна только чистая кислота или аккумуляторная сорта А; на технической контактной кислоте при работе с рециркуляцией получается темный смолообразный продукт. Большое значение для получения качественного продукта имеет срок хранения отработанной кислоты; он не должен превышать 3—4 ч.

ПРОМЫШЛЕННАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Технологическая схема синтеза дифенилолпропана, выделения его из реакционной массы и очистки показана на рис. 8. Конденсацию фенола с ацетоном осуществляют в стальных эмалированных аппаратах 1 с мешалками (на схеме показан один). Температуру реакционной массы поддерживают в необходимых пределах, подавая воду в рубашку аппарата. Чрезвычайно важным является хорошее размешивание массы — иногда можно повысить выход дифенилолпропана только за счет интенсификации размешивания и правильного выбора конструкции мешалки. Обычно используют якорные мешалки с числом оборотов ~70 в минуту. Для проведения синтеза непрерывным способом предложены²² реакторы горизонтального типа с винтообразными мешалками.

По окончании реакции суспензия дифенилолпропана в отработанной кислоте охлаждается до 20—25 °С и сливается в сборник 2, откуда ее насосом 5 подают на барабанные гуммированные вакуум-фильтры 3.

Паста дифенилолпропана, содержащая 30—40% кислоты (в расчете на моногидрат) и 6—7% фенола, через специальную воронку, куда подается очищенная вода при 35—45 °С для отмывки кислоты и

фенола, поступает в эмалированный репульпатор 4 с мешалкой. Образовавшаяся пульпа перекачивается на второй вакуум-фильтр, где она отделяется от промывной воды. Репульпацию и фильтрование повторяют несколько раз до отмывки основного количества кислоты. Для сокращения количества промывной воды на первую и вторую стадии промывки можно подавать воду с последних стадий.

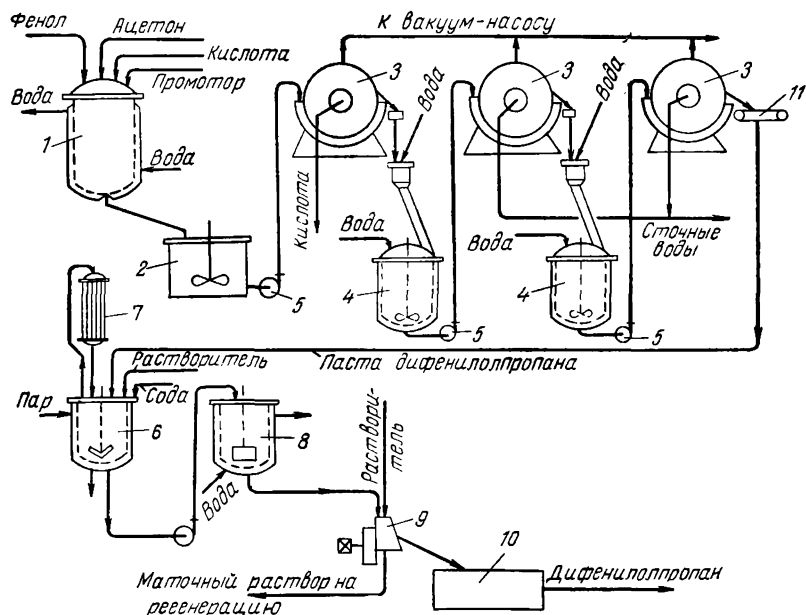


Рис. 8. Технологическая схема синтеза дифенилолпропана и выделения его из реакционной массы:

1 — реактор; 2 — сборник; 3 — вакуум-фильтры; 4 — репульпаторы; 5 — насосы; 6 — аппарат для растворения; 7 — холодильник-конденсатор; 8 — кристаллизатор; 9 — центрифуга; 10 — сушилка; 11 — транспортер.

Паста, удаляемая с последнего фильтра, содержит не более 6% кислоты, около 1,5% фенола и до 40% влаги. Остатки кислоты удаляют нейтрализацией на стадии перекристаллизации дифенилолпропана-сырца. Их можно полностью отмывать водой, но при этом значительно возрастает количество сточных вод, подлежащих очистке. Промытую пасту дифенилолпропана с последнего фильтра ленточным транспортером подают в эмалированный аппарат 6 с якорной мешалкой, рубашкой для обогрева паром и обратным холодильником. Предварительно в этот аппарат загружают 0,5—3%-ный раствор кальцинированной или каустической соды.

Содержимое аппарата перемешивают 30—60 мин при температуре около 50 °С и доводят pH суспензии до 5—6. Если по окончании перемешивания pH будет меньше этой величины, добавляют соответствующее количество раствора соды. Если суспензия окажется ще-

лочной, ее подкисляют, добавляя в аппарат 6 при работающей мешалке необходимое количество кислотной пасты дифенилолпропана. После этого в аппарат 6 подают хлорбензол или другой растворитель, постепенно поднимают температуру до 80—88 °С и выдерживают в течение 1 ч. Выделяющиеся во время растворения пары растворителя и воды конденсируются в холодильнике-конденсаторе 7 и снова стекают в аппарат 6. В это время еще раз проверяют pH среды. По окончании растворения масса отстаивается и разделяется на два слоя: органический, состоящий из растворителя, дифенилолпропана, побочных продуктов и фенола, и неорганический (вода с растворенным в ней сульфатом натрия и фенолом).

Отфильтрованный при температуре не выше 85—88 °С горячий раствор насосом 5 перекачивается в кристаллизаторы 8 — стальные эмалированные аппараты с рубашками и рамными мешалками. Кристаллизация проводится в две ступени (на схеме показана одна): на первой ступени температура снижается с 85—88 до 40 °С, на второй — с 40 до 20—25 °С. В процессе кристаллизации тщательно регулируется скорость охлаждения, что имеет большое значение для образования кристаллов оптимальных размеров. По окончании кристаллизации суспензия из аппарата 8 при работающей мешалке передается на центрифугу 9. Затем кристаллы промывают холодным чистым растворителем и сушат при температуре не выше 90 °С. Маточный раствор из центрифуги направляют на регенерацию.

Этот способ не нашел широкого промышленного применения. Вследствие сульфатирующего действия серной кислоты образуется целый ряд побочных продуктов, которые подвергаются дальнейшим превращениям в высококонденсированные вещества, что усложняет и удорожает очистку дифенилолпропана. К недостаткам способа относится также образование большого количества фенолсодержащих сточных вод и отработанной серной кислоты, загрязненной органическими примесями.

В настоящее время наиболее крупным производителем дифенилолпропана сернокислотным способом является Голландия. Небольшие установки работают в Польше, Чехословакии, ГДР и СССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуляева Г. В., Клевцова М. И., Хим. пром., № 9, 64 (1966).
2. Астрал. пат. 230335, 1960 г.; С. А., 55, 27215f (1961).
3. Stoiculescu F., Mihailescu R., Rev. de Chim. 8, № 4, 278 (1957); С. А., 52, 1671c (1958).
4. Akio Nogushi, Tadakatsu et al., Kagaku Kyokai Shi, 21 (8), 611 (1963); С. А., 59, 11673 (1963).
5. Csillag L., Wolner A., Mag. Kém. Lap., 18, № 7, 318 (1963); РЖХим, 7, 7Н83 (1964).
6. Simionescu T., Andonian M., Rev de Chim., 13, № 6, 340 (1962); С. А., 57, 16456A (1962).
7. Сучков В. В., Досовицкий Е. И. и др., авт. свид. СССР 147590, 1961 г.; Бюлл. изобр., № 11, 20 (1962).
8. Сучков В. В., канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967 г.
9. Societe des usines chimiques Rhone-Poulenc, англ. пат. 823640, 1959 г.

10. 'Societe des usines chimiques Rhone-Poulenc, пат. США 2923744, 1960 г.
11. Пат. ФРГ 971013, 1958 г.; С. А., 54, 8737, (1960).
12. C r e t h A., Chem. Zeit. u. Chem. Appar., 91, № 11, 359 (1967); С. А., 67, 99755 (1967).
13. Reinpreussen AG für Bergbau und Chemie, англ. пат. 795236, 1958 г.; С. А., 53, 300d (1959).
14. Л е в к о в и ч Г. А., Б о г а т ы р е в П. М. и др., авт. свид. СССР 136732, 1960 г.; Бюлл. изобр., № 6 (1961).
15. Ketjen, голл. пат. 103426, 1962 г.; С. А., 60, 5396 (1964).
16. Ketjen, англ. пат. 946322, 1964 г.
17. Л е в к о в и ч Г. А., Б о г а т ы р е в П. М. и др., авт. свид. СССР 152460, 1961 г.; Бюлл. изобр., № 1, 10 (1963).
18. Dow Chemical, пат. США 2359242, 1941 г.
19. Ketjen, голл. пат. 108138, 1963 г.; С. А., 62, 9063 (1965).
20. Ketjen, англ. пат. 949668, 1964 г.; С. А., 61, 2024b (1964).
21. Ketjen, голл. заявка 302443, 1965 г.; С. А. 64, 8084 (1966).
22. Ketjen, чехосл. пат. 110778, 1964.

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С АЦЕТОНОМ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Как следует из гл. II, конденсация фенола с ацетоном протекает в присутствии практически любых агентов, дающих достаточно высокую концентрацию протонов. В промышленности, кроме серной кислоты (гл. III), широко используется другая сильная кислота — соляная или безводный хлористый водород.

УСЛОВИЯ ПРОЦЕССА

Соляная кислота является менее эффективным конденсирующим агентом, чем хлористый водород, так как вместе с ней в реакционную зону вводится вода, снижающая скорость реакции и выход дифенилпропана. Из табл. 11 видно, что для проведения реакции с соляной кислотой требуется значительно большее время¹⁻⁵. Достаточно хорошие результаты с этим катализатором можно получить, лишь значительно повышая мольное соотношение фенол ацетон и температуру реакции и вводя промоторы. Для по-

Таблица 11. Активность концентрированной соляной кислоты и безводного хлористого водорода при 20 °С

Конденсирующий агент	Количество конденсирующего агента, % от теоретического выходаДФП	Промотор, % от теоретического выходаДФП	Время реак-ции, ч	ВыходДФП, % от теоретичес-кого	Литература
Фенол:ацетон = 2:1					
Соляная кислота	40	Тиогликолевая кислота; 4%	12,0	27,0	Данные автора
Хлористый водород	40		24,0	50,0	
	40		48,0	67,1	
	*		2,0	54,1	
	*		4,0	62,2	
	*		8,0	69,9	
Фенол:ацетон = 4:1					
Соляная кислота	6,0	—	88,5	47,0	1
	40**	β-Тиопропионовая кислота; 0,9%	5,0	100	2
Хлористый водород	5,3	—	40	84,9	1

* До насыщения.

** При 25—40 °С.

вышения скорости реакции часто рекомендуется в смесь реагентов, содержащую соляную кислоту, пропускать сухой хлористый водород для связывания образующейся воды^{6, 7}. С этой же целью можно добавлять обезвоженный хлористый кальций².

В промышленности предпочитают применять хлористый водород, так как последний по сравнению с соляной кислотой отличается большей чистотой; с ним можно уменьшить объем аппаратуры и снизить количество необходимого промотора. Имеются указания⁸⁻¹⁰ о высокой эффективности бромистого водорода как конденсирующего агента в этой реакции и о возможности его использования — одного или в смеси с хлористым водородом.

Мольное соотношение фенол : ацетон заметно влияет на протекание реакции конденсации. Экспериментальные данные¹ (табл. 12) показывают, что повышение соотношения фенола к ацетону до 3,7 увеличивает выход дифенилолпропана до ~86%, а дальнейшее возрастание соотношения до 4 не дает заметного эффекта. Однако в случае использования промоторов, например этилмеркаптана^{11, 12}, более высокое мольное соотношение (10 : 1) значительно сокращает время реакции и повышает выход дифенилолпропана до 98%. Увеличение мольного соотношения благоприятно влияет не только на время реакции и выход, но и на чистоту дифенилолпропана^{13, 14}.

Таблица 12. Влияние мольного отношения фенол:ацетон на выход дифенилолпропана при использовании хлористого водорода

Соотношение фенол : ацетон	Количество HCl, % от теоретического выхода ДФП	Время реакции, ч	Выход ДФП, % от теоретического
Без промотора ¹ при 15—53 °С			
2,5	7,2	40	71,0
3,0	7,3	40	82,7
3,7	6,3	40	85,8
4,0	5,4	40	84,9
С промотором ^{11,12} (этилмеркаптаном)* при 60—65 °С			
5,5	6,0	5	87,0
10,0	6,0	1,5	98,0

* 1% от теоретического выхода ДФП.

Заметное влияние оказывает мольное отношение фенол : ацетон на выход побочных продуктов. В опытах с хлористым водородом, когда полученный дифенилолпропан анализировали затем методом бумажной хроматографии, было установлено¹⁴, что при соотношении 2,5 : 1 содержание побочных продуктов составляет 15,3%, причем в их состав входит 12 различных компонентов; при 3 : 1 эта величина снижается до 12,5%; при 4 : 1 — до 2,5—4,4%, а при 8 : 1 составляет лишь 0,85%. При соотношении 8 : 1 было найдено всего три примеси: орто-пара-изомер дифенилолпропана, соединение Дианина и фенол. Однако необходимо учитывать, что с увеличением этого

соотношения приходится выделять большое количество непревращенного фенола, которое нужно рециркулировать; это связано с большими энергозатратами и увеличивает себестоимость дифенилолпропана. Поэтому в периодических способах синтеза применяют обычно мольное соотношение не более 4 : 1. Для осуществления непрерывного способа рекомендуется повышать эту величину до 10 : 1 или 15 : 1, чтобы предотвратить загустевание реакционной массы и обеспечить ее транспортирование по трубопроводам.

Сделать массу более жидкой можно двумя путями: повысить температуру в реакционной зоне до расплавления кристаллов или увеличить мольное соотношение фенола к ацетону. Первый путь нежелателен из-за увеличения выхода побочных продуктов и ухудшения качества дифенилолпропана, что будет показано ниже. Более целесообразен второй путь — увеличение мольного соотношения, так как при этом не только обеспечивается хорошая подвижность массы, но получаются почти теоретические выходы качественного продукта за короткое время. Изменение температуры кристаллизации в зависимости от мольного соотношения фенола к ацетону и выхода дифенилолпропана можно иллюстрировать данными авторов этой книги:

Выход ДФП, % от теорети- ческого	Содержание ДФП в реакци- онной массе, вес. %	Температура* кристаллиза- ции, °С	Выход ДФП, % от теорети- ческого	Содержание ДФП в реакци- онной массе, вес. %	Температура* кристаллиза- ции, °С
Фенол : ацетон = 5 : 1			Фенол : ацетон = 10 : 1		
40	16,0	47,5	50	10,7	40,5
60	22,6	57,6	60	12,8	43,5
80	32,2	68,0	80	17,0	50,0
100	40,0	77,0	100	21,1	55,0

* Температура, при которой начинают выпадать кристаллы аддукта.

Таким образом, чтобы смесь была подвижной и не кристаллизовалась при мольном соотношении 5 : 1 и выходе дифенилолпропана ~100%; необходимо поддерживать температуру выше 77 °С; при мольном соотношении 10 : 1 достаточно температура немного выше 55 °С.

Выход дифенилолпропана существенно зависит и от температуры синтеза. Например, в опытах, когда синтез вели в присутствии концентрированной соляной кислоты (28% от теоретического выхода дифенилолпропана) без промоторов при мольном соотношении фенол : ацетон = 3 : 1 и времени реакции 8 ч выход дифенилолпропана менялся в зависимости от температуры так¹⁵:

Температура, °С	40	50	60	70	80
Выход ДФП, % от теоретического	56,2	74,6	88,3	70,3	56,0

Видно, что при увеличении температуры сверх 60 °С снижался выход дифенилолпропана; продукт получался окрашенным и его было трудно очищать. Поэтому для приведенных условий оптимальной температурой авторы¹⁵ считают 60 °С. При других мольном со-

отношении фенола к ацетону, времени реакции и катализаторе и в присутствии промотора высокий выход дифенилолпропана может быть достигнут и при иных температурах, однако с целью получения качественного продукта температуру не рекомендуется увеличивать более 60—65 °C.

В промышленности синтез осуществляют как при низких (27—30 °C)¹⁶, так и при более высоких температурах (65 °C)⁸. При низких температурах продукт получается более чистым, что сокращает затраты на его очистку и снижает расход сырья, но приводит к повышенным объемам аппаратов. Высокие температуры значительно интенсифицируют процесс, при этом сокращаются время реакции и объемы аппаратов (это особенно благоприятно при осуществлении процесса непрерывным способом), но повышается выход побочных продуктов, ухудшается качество целевого вещества и усложняется его очистка.

Обычно хлористый водород вводят в реакционную массу в количестве 3—6% от теоретического выхода дифенилолпропана, и его парциальное давление в реакторе составляет¹² $p_{\text{HCl}} = 0,07 \text{ ат}$. Для сокращения времени реакции предложено¹⁷ проводить процесс под давлением 10—40 ат. При этом скорость реакции повышается настолько значительно, что для достижения почти теоретического выхода при 45—50 °C требуется всего 10—20 мин.

При проведении конденсации фенола с ацетоном в присутствии соляной кислоты или хлористого водорода исследовались самые различные промоторы. Действие их неодинаково. Например^{6, 19}, свободная и однохлористая сера, тиосульфат натрия и *трет*-бутилмеркаптан являются малоэффективными. Данные по действию сероводорода разноречивы^{2, 6, 12}; по-видимому, он ускоряет реакцию, однако в значительно меньшей степени, чем при использовании серной кислоты как конденсирующего агента. Селенистая и теллуристая кислоты и их соли ускоряют процесс^{16, 20}, но выход дифенилолпропана не превышает 80—90%. Вероятно, выход можно увеличить, если повысить мольное отношение фенол/ацетон в исходной смеси или количество катализатора.

Интересные результаты получены при использовании тиокарбоновых кислот², особенно β -тиопропионовой кислоты⁹. Небольшая

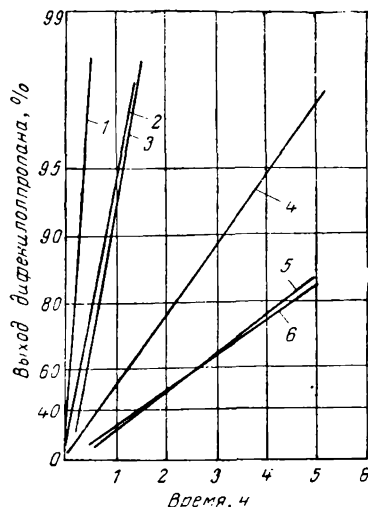


Рис. 9. Зависимость выхода дифенилолпропана от времени реакции и присутствия промоторов:
1 — 0,5% CH_3SH ; 2 — 0,1% CH_3SH ; 3 — 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$; 4 — 1% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$; 5 — 1% H_2S ; 6 — без промотора.

Таблица 13. Влияние промоторов на реакцию образования дифенилпропана

Промотор	Количество промотора, г	Конденсирующий агент	Количество конденсующего агента, г	Молярное соотношение фенол:ацетон	Температура, °С	Время реакции, ч	Выход ДФП, % от теоретического	Литература
2-Оксэтилмеркаптан-1	1,14	HCl	*	6:1	40	1,5	97	21
3-Оксипропилмеркаптан-1	1,14	HCl		7,6:1	40	1,5	92	21
Тиокрезол	4,0	Конц. соляная кислота	250	4:1	25—40	5,0	50	2
β -Тиопропионовая кислота	2,0	HCl		4:1	20—40	3,0	97	2
То же	1,9	HCl + HBr	6	7:1	40—70	1,5	93	9
»	2,0	Конц. соляная кислота	250	4:1	25—40	5,0	~100	2
»	0,5	То же, с добавкой CaCl_2	4,5	4:1	15—40	3,0	97	2
Na-соль β -тиопропионовой кислоты	1,3	HCl		4:1	25—40	2,5	95	2
Этиловый эфир β -тиопропионовой кислоты	1,3	HCl		4,1	25—40	3,0	91	2
Тиогликолевая кислота	0,5	Конц. соляная кислота с добавкой CaCl_2	4,5	4:1	15—40	3,0	~100	2
3-Тиобензойная кислота	2,0	То же, без CaCl_2	250	4:1	25—40	5,0	29	2
Сероводород	10,0	Конц. соляная кислота	250	4:1	25—40	5,0	40	2
Сульфид кобальта	2,0	HCl	*	7:1	30—60	4—5	85—95	45

Селен (коллоидный раствор)	0,075	Конц. соляная кислота	160	3:1	35—45	3—4	77	20
Селенистая кислота	0,6	То же	160	3:1	35—45	3—4	80—85	20
Селенид натрия	0,075	»	160	3:1	35—45	3—6	90	20
То же	0,075		160	3:1	60, 80 и 100	3—4	80	20
Селенид цинка	0,075	HCl		3:1	35—45	3—4	80	20
	0,075	Конц. соляная кислота	160	3:1	35—45	3—6	86	20
Селенид стронция	0,075	То же	160	3:1	35—45	3—6	75—80	20
Селенид кадмия	0,075		160	3:1	35—45	3—6	75—85	20
Селенид висмута	0,15		160	3:1	35—45	3—4	71	20
Теллур	0,075		160	3:1	35—45	3—4	76	20
Теллуристая кислота	0,15	»	160	3:1	35—45	3—4	70—75	20
Теллурид натрия	0,075	»	160	3:1	35—45	3—4	87	20
Теллурид кадмия	0,15		160	3:1	35—45	3—4	87	20

* Нет данных.

** До насыщения при 1 ат

добавка ее (0,1% от суммы исходных компонентов) в несколько раз сокращает время реакции и повышает выход дифенилолпропана до 97%.

В сочетании с рассматриваемыми конденсирующими агентами высокую эффективность проявляют и алкилмеркаптаны¹² (рис. 9), однако промотирующая способность их снижается по мере роста углеводородной цепи. Из всех испытанных алкилмеркаптанов (мольное соотношение фенола и ацетона 10 : 1; 65 °С; безводный HCl) исключительно высокой промотирующей способностью обладает метилмеркаптан: использование его в количестве 0,5% от теоретического выхода дифенилолпропана за короткое время контактирования (0,5 ч) дает 98,8%-ный выход продукта. С хорошим выходом и в течение короткого времени может быть проведен синтез³¹ с 2-оксиэтилмеркаптаном-1 и с 3-оксипропилмеркаптаном-1.

Сводка литературных данных о разных промоторах приведена в табл. 13.

ВЫДЕЛЕНИЕ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА ИЗ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ

Разделение продуктов реакции с предварительной нейтрализацией кислоты или с отмывкой. Реакционная масса по окончании синтеза содержит дифенилолпропан, побочные продукты, воду, непрореагировавшие фенол и ацетон, конденсирующий агент и сернистый промотор.

Так же, как и при синтезе дифенилолпропана с использованием серной кислоты, в описываемом способе кислоту можно отмыть водой, а остатки ее нейтрализовать щелочным агентом, например гидроокисью кальция¹. Однако при этом образуется большое количество фенолсодержащих сточных вод кислотного характера. Поэтому в некоторых способах⁶ перед промывкой водой рекомендуется добавлять в реакционную массу растворитель, не смешивающийся с водой (хлорбензол, бензол). Добавка растворителя способствует лучшей отмывке дифенилолпропана от кислоты, и, кроме того, при этом большая часть фенола остается в растворителе. Далее массу нейтрализуют и отгоняют от нее фенол, воду и хлорбензол. Полученный дифенилолпропан-сырец очищают известными методами.

Можно полностью нейтрализовать всю присутствующую кислоту гидроокисью кальция, а затем отогнать фенол с водяным паром; от образовавшейся соли дифенилолпропан отмывают водой.

Для получения дифенилолпропана, пригодного в производстве поликарбонатов, японские исследователи¹⁵ рекомендуют перед отгонкой фенола удалять хлористый водород. После синтеза реакционную массу разбавляют водой, нагревают до 65—70 °С и разделяют на два слоя (верхний — фенол и вода, нижний — дифенилолпропан и фенол). Добавление воды и разделение слоев повторяют несколько раз, после чего нижний слой перегоняют в вакууме (остаточное давление 15—20 мм рт. ст.) при повышении температуры до 200 °С.

Разделение продуктов реакции дистилляцией. В отличие от серной кислоты, соляная кислота легколетуча, поэтому кажется заманчивым удалять ее из реакционной смеси отгонкой. Рациональность схемы разделения продуктов дистилляцией очевидна еще и потому, что при описываемом методе синтеза в реактор вводится большой избыток фенола, который также можно отогнать.

Сначала из реакционной смеси отгоняют легкокипящие компоненты: хлористый водород, промотор (если он легколетучий, например, сероводород, метил- или этилмеркаптан), ацетон и воду^{16,22}. Хлористый водород, вода и фенол образуют тройную азеотропную смесь (15,8% HCl, 64,8% H₂O и 19,4% C₆H₅OH; т. кип. 107,33 °C при 760 мм рт. ст.), поэтому вместе с легколетучими компонентами отгоняется и часть фенола. Присутствие ацетона даже в небольших количествах приводит во время отгонки к образованию под действием кислотного катализатора окиси мезитила и ряда высококонденсированных и окрашенных примесей, ухудшающих качество дифенилолпропана, поэтому желательно проводить синтез до полного превращения ацетона, температуру отгонки поддерживать по возможности низкой, а время пребывания реакционной массы в аппарате — коротким.

Отогнанная смесь расслаивается на два слоя: верхний — «органический» слой, содержащий в основном фенол с примесями ацетона, хлористого водорода, воды и промотора, и нижний слой — «неорганический», содержащий воду и хлористый водород с примесью фенола и ацетона. Верхний слой используют для синтеза, а нижний после отделения фенола и ацетона выводят в виде разбавленной соляной кислоты.

Возможны и другие пути отгонки легкокипящих компонентов. Предложено²³ отгонять сначала часть хлористого водорода, создавая такие условия, чтобы тройная азеотропная смесь хлористый водород + фенол + вода не отгонялась. При этом отгоняется немного ацетона, воды и фенола. Затем оставшийся в реакционной массе хлористый водород нейтрализуют щелочью и разделяют смесь на два слоя. Из органического отгоняют остальной ацетон и, наконец, удаляют воду в виде азеотропной смеси с фенолом.

После удаления из реакционной смеси легкокипящих компонентов остается кубовый продукт, содержащий фенол, дифенилолпропан и побочные вещества. Следующая операция — отгонка фенола. Ее осуществляют в вакууме (остаточное давление 10—30 мм рт. ст.), причем смесь должна быть в расплавленном состоянии. Температура затвердевания такой смеси зависит от содержания в ней фенола, поэтому в периодическом способе синтеза температуру отгонки нужно постепенно повышать до 160 °C, а при непрерывном способе ее необходимо поддерживать около 160 °C. Остатки фенола отгоняют затем с острым паром при 160—170 °C. С паром удаляются также следы сернистого промотора, в результате чего продукт не имеет запаха²².

Предложено^{24, 25} перед отгонкой легколетучих компонентов добавлять в реакционную смесь вещества, не растворяющиеся в феноле и дающие низкиокпящие (до 100 °С) азеотропные смеси с водой. В качестве таких веществ можно использовать бензол, гептан, крезол, ксилол. При соответствующих условиях из реакционной массы сначала будут выделяться ацетон, хлористый водород и азеотропная смесь воды и добавленного компонента, а затем фенол. Преимущество способа состоит в отсутствии фенолсодержащих сточных вод.

И, наконец, описано²⁶ удаление хлористого водорода из реакционной массы продуванием ее инертным газом при 50—100 °С. При отгонке азеотропной смеси вода + хлористый водород + фенол возникают большие трудности с подбором материала, стойкого к соляной кислоте. Авторы²⁶ считают, что отпаривание хлористого водорода инертным газом при низкой температуре значительно упрощает решение этого вопроса и, кроме того, позволяет получать более качественный продукт.

При высоких температурах в присутствии даже следов кислотного катализатора дифенилолпропан изомеризуется. Кроме того, при повышенной температуре он подвергается частичному разложению с образованием фенола, *n*-изопропенилфенола, *n*-изопропилфенола и других окрашенных и смолообразных продуктов²⁷. Авторы изучали термостойкость дифенилолпропана при 170 °С. Об увеличении количества примесей после прогревания судили по изменению оптической плотности растворов дифенилолпропана (методику определения оптической плотности см. в гл. VII, стр. 195):

Время прогревания	Оптическая плотность растворов дифенилолпропана		
	спиртового	ацетонового	щелочного
—	0,040	0,010	0,060
15 мин	0,060	0,015	0,085
24 ч	0,080	0,020	0,465

Видно, что оптическая плотность растворов дифенилолпропана изменяется даже после 15-минутного прогревания, а через 24 ч оптическая плотность щелочного раствора увеличивается в несколько раз. В связи с этим для выделения легкой фракции дистилляцией рекомендуют аппараты, обеспечивающие минимальное время пребывания и небольшой перепад температур, — аппараты пленочного типа.

При описываемом методе разделения реакционной смеси с целью получения чистого продукта иногда отгоняют и сам дифенилолпропан²⁸. При его отгонке, так же, как и при отгонке легкой фракции и фенола, очень важно поддерживать возможно низкую температуру и минимальное время пребывания дифенилолпропана в зоне высоких температур. Предварительно дифенилолпропан необходимо полностью очистить от кислотного катализатора или щелочного агента, если его вводили для нейтрализации. Перегоняют дифенилолпропан в глубоком вакууме — при остаточном давлении 0,5—2 мм рт. ст.

Для получения более чистого продукта рекомендуется¹⁸ перед перегонкой дифенилолпропана отогнать от него его изомеры, *n*-изопропил- и *n*-изопропенилфенол и соединение Дианина. Условия, при которых отбираются эти фракции, таковы:

Температура, °С	Остаточное давление, мм рт. ст.	Отгоняемые вещества
80—100	10—15	Фенол
120—150	0,5	<i>n</i> -Изопропил- и <i>n</i> -изопропенилфенол, орто-орто-изомер дифенилолпропана
163—166	0,5	Орто-пара-изомер дифенилолпропана, соединение Дианина
182—188	0,5	Дифенилолпропан

Примечание. При остаточном давлении более 0,5—2,0 мм рт. ст. возрастают потери дифенилолпропана из-за его разложения.

Для обеспечения минимального времени пребывания в зоне высоких температур предлагаются аппараты пленочного типа. Фирмой Hooker Chemical^{28—30} запатентована конструкция аппарата (рис. 10), в котором вакуумная камера 3 разделена вертикальными перегородками 1 на отдельные секции. Расплавленный дифенилолпропан-сырец поступает в камеру и течет по ней тонкой пленкой из секции в секцию (ширина секции 1,5—8 см, а длина по крайней мере в 50 раз больше). Пройдя все секции, расплав выходит из аппарата. Отгоняемые пары движутся противотоком к расплаву и тоже выходят из аппарата. Для нагрева дифенилолпропана и поддержания необходимой температуры имеется теплоноситель (пар или даутерм), который подают по каналам 5. Вместо них или дополнительно к ним можно поместить змеевики 4, через которые также пропускается теплоноситель. Теплоноситель движется противотоком к расплаву.

В промышленных условиях создание высокого вакуума представляет известные трудности, поэтому предложено³¹ осуществлять перегонку с паром при остаточном давлении 10—20 мм рт. ст. или вообще при избыточном давлении. В первом случае дифенилолпропан-сырец загружают в перегонный куб, где поддерживается остаточное давление 10—20 мм рт. ст. За счет внешнего обогрева температура поднимается до 200 °С и тогда подают пар при 300 °С и 1 ат. Перегонка дифенилолпропана происходит при 220—240 °С. Во втором случае за счет внешнего обогрева температуру в кубе доводят до 180 °С, после чего подают пар давлением 15 ат до тех пор, пока давление в кубе не составит 10 ат. Это давление и температуру 200 °С поддерживают в течение всего времени отгонки. Подача пара составляет 5 вес. ч. на 1 вес. ч. дифенилолпропана.

Дифенилолпропан стекает в сборники в виде кашеобразной массы. Высушенный при 100 °С продукт имеет т. пл. 156,8—157 °С.

Несмотря на применяемые меры предосторожности, дифенилолпропан при перегонке в небольшой степени разлагается. Стойкость дифенилолпропана к действию высоких температур пробовали повысить введением стабилизаторов.

Полагая, что причиной разложения дифенилолпропана является присутствие в нем ничтожных примесей щелочных или кислотных агентов, а также иона железа, фирма *Farbenfabriken Bayer* предложила³² для повышения теплостойкости дифенилолпропана вводить нейтральные, амфотерные или слабокислотные добавки или вещества, способные образовывать комплексы с ионами железа и других металлов. В числе таких добавок названы вторичные или третичные

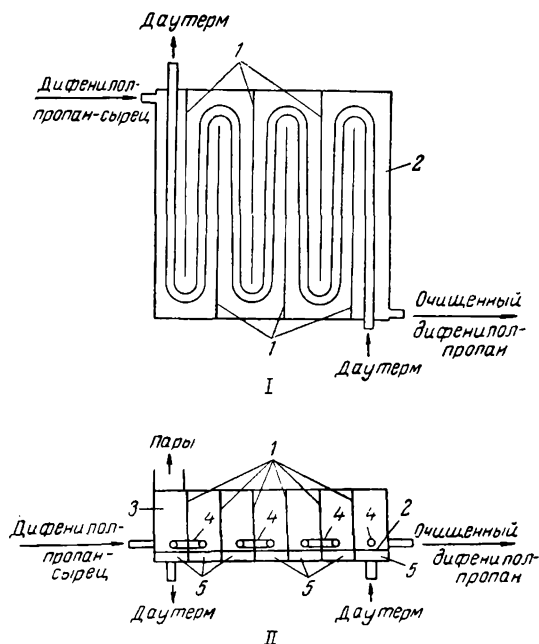


Рис. 10. Схема аппарата для перегонки дифенилолпропана (I — вид сверху; II — вид спереди):

1 — перегородки; 2 — поверхность вакуумной камеры; 3 — вакуумная камера; 4 — змеевики для теплоносителя; 5 — каналы для теплоносителя.

фосфаты щелочноземельных металлов, окись и оксалат олова, порошкообразное олово, смесь двуокиси олова и порошкообразного олова, терефталевая, изофталевая, адипиновая и себациновая кислоты, трехокись бора или сурьмы (или их смеси). Количество стабилизатора 0,05—0,1 вес. %.

В качестве стабилизаторов рекомендованы²⁴ также щавелевая, лимонная и винная кислоты и соли этих кислот (аммониевые или щелочных металлов) в количестве 0,0001—0,005 вес. %. Считают²⁴, что наиболее целесообразно вводить эти соединения на стадии разделения продуктов реакции, тогда в готовом продукте остаются очень незначительные количества добавок (не более 0,005 вес. %), но достаточные для стабилизации дифенилолпропана.

Эффективность добавок видна из следующего примера. При осуществлении синтеза в присутствии хлористого водорода и алкилмеркаптана в качестве промотора по окончании реакции в образующиеся продукты вводили одну из указанных кислот вместе с толуолом, который добавляли для отгонки воды. После вакуумной отгонки азеотропной смеси толуола с водой, а затем — фенола был получен продукт с т. пл. 154 °С и светопропусканием 92—94% (продукт, полученный при тех же условиях, но без стабилизатора, имел светопропускание 80%). После 200 мин выдерживания при 200 °С светопропускание первого образца снизилось до 80—88%, а второго — до 70%. Таким образом, испытанные добавки несколько увеличивают теплостойкость дифенилолпропана, но не предотвращают полностью его разложение.

Для стабилизации алкилированных бис-фенолов предложено³³ использовать цинковую пыль, фталевый ангидрид, гексаметилентетрамин, галогениды олова, алкилфосфиты (этил- и диэтилфосфит), арилфосфиты, гидросульфиты щелочных металлов ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), гипофосфиты щелочных металлов (NaNH_2PO_2). Количество добавок 1—5 вес. %.

Разделение продуктов реакции путем кристаллизации аддукта дифенилолпропана с фенолом. С целью избежания дополнительного образования побочных продуктов во время дистилляции для разделения продуктов можно использовать схему, основанную на выделении кристаллического аддукта дифенилолпропана с фенолом. Этот способ применяют, когда синтез ведут в избытке фенола.

На рис. 11 приведена диаграмма конденсированного состояния двухкомпонентной системы фенол + дифенилолпропан³⁴. Это типичная диаграмма для систем с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью — в твердом состоянии, с образованием инконгруэнтно (с разложением) плавящегося соединения. Кривые *AE*, *EC* и *CB* показывают зависимость температур начала кристаллизации компонентов от состава системы. Кривая *AE* соответствует началу кристаллизации фенола, а кривая *EC* — началу кристаллизации аддукта. Если бы аддукт был стабильным, кривая продолжалась бы до точки *N*, соответствующей

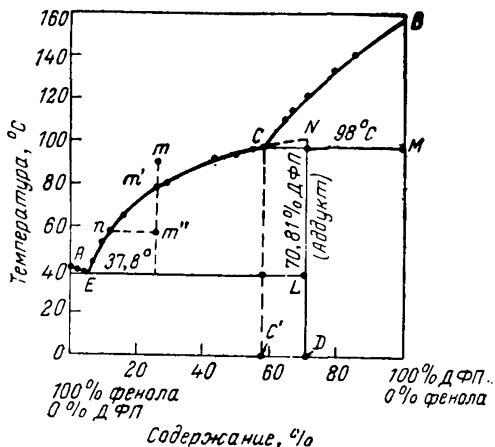


Рис. 11. Диаграмма конденсированного состояния двухкомпонентной системы фенол + дифенилолпропан (*ECKL* — аддукт + расплав; *CBM* — дифенилолпропан + расплав).

температуре плавления чистого аддукта (70,81% дифенилолпропана и 29,19% фенола). Однако при 98 °С (точка *C*) аддукт распадается на две фазы: твердую (дифенилолпропан) и жидкую, содержащую 58,3% дифенилолпропана и 41,7% фенола (точка *C'*). Поэтому в точке *C* имеется излом кривой и линия *CB* соответствует началу кристаллизации дифенилолпропана.

Если охлаждать исходную смесь, состав которой соответствует точке *m* (на практике при синтезе в избытке фенола содержание дифенилолпропана в реакционной массе не превышает 60%), в точке *m'* начинается кристаллизация аддукта. При дальнейшем охлаждении (точка *m''*) выделяется новая порция кристаллов и жидкость обедняется дифенилолпропаном (состав жидкости соответствует точке *n*). В точке *E* при 37,8 °С (эвтектическая точка) происходит одновременная кристаллизация обоих компонентов — аддукта и фенола. Поэтому для выделения аддукта из расплава необходима несколько более высокая температура; на практике ее поддерживают равной 43—45 °С. При этом, как следует из кривой *EC*, содержание дифенилолпропана в жидкой фазе составляет около 7,5%.

Таким образом, полностью выделить дифенилолпропан (в виде аддукта) из смеси не представляется возможным. Его количество, остающееся в маточном растворе, будет тем больше, чем выше отношение фенола к ацетону в исходной смеси, и может достигать 25% от полученного дифенилолпропана при мольном соотношении фенол : ацетон = 10 : 1. Для снижения растворимости аддукта в феноле можно³⁵ добавлять к фенолу воду. Рекомендуемый состав смеси для кристаллизации — 76% фенола и 24% воды.

Кристаллизацию аддукта можно проводить непосредственно из реакционной массы, полученной при синтезе. Однако с целью уменьшения растворимости аддукта в маточном растворе можно предварительно отогнать из реакционной массы хлористый водород и ацетон в вакууме или испарить их при продувании инертного газа^{36, 37}.

И, наконец, кристаллизацию можно проводить после нейтрализации соляной кислоты. Для этого по патенту³⁸ реакционную массу, полученную в реакторе 2 (рис. 12) конденсацией фенола с ацетоном в присутствии HCl и меркаптана, направляют в аппарат 3, куда вводят также воду и разбавленный раствор NaOH (или другого щелочного агента). Полученная смесь расслаивается при 50—70 °С в аппарате 4 на фенольную фазу (содержащую дифенилолпропан, побочные продукты и немного воды) и водную (содержащую около 10% фенола, растворимые в воде побочные продукты и NaCl). Из фенольной фазы в аппарате 5 кристаллизуется аддукт, который отделяется от маточного раствора в аппарате 6.

Для разрушения аддукта с целью выделения из него чистого дифенилолпропана имеются несколько способов. Например, по способу³⁸ используют воду, причем необходимое количество воды в 25 раз превышает количество фенола в аддукте. Смесь воды и аддукта нагревают до 45—70 °С в аппарате 7 (рис. 12). Дифенилолпропан при этих

условиях остается твердым, а фенол растворяется в воде. Дифенилолпропан отделяют затем известными методами (декантацией, фильтрованием, центрифугированием и т. п.) и сушат. Выход его составляет 90% в расчете на фенол. Если раствор, полученный при отделении аддукта, после обезвоживания вернуть на синтез, то за счет превращения содержащихся в растворе побочных веществ выход дифенилолпропана увеличится до 97%.

Для экстракции фенола из аддукта можно вместо воды использовать органические растворители³⁹, которые при определенной температуре хорошо растворяют фенол и оставшиеся в аддукте побочные

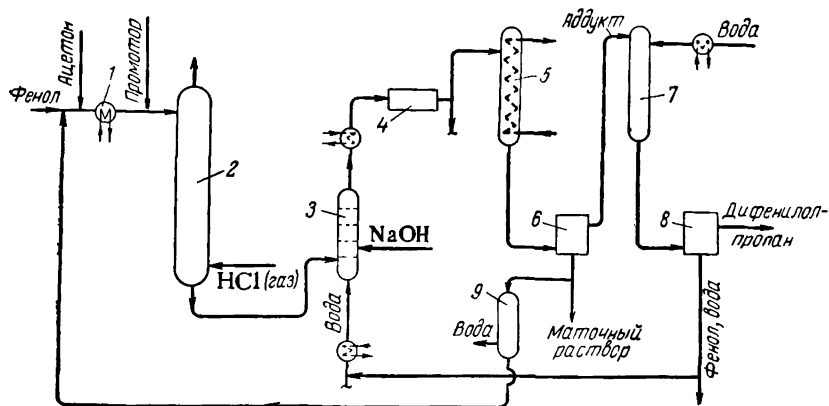


Рис. 12. Схема получения дифенилолпропана с выделением аддукта и разрушением его водой:

1 — смеситель; 2 — реактор; 3 — нейтрализатор; 4 — разделитель слоев; 5 — кристаллизатор; 6, 8 — центрифуги; 7 — аппарат для разрушения аддукта; 9 — аппарат для обезвоживания рециркулирующего потока.

продукты и плохо растворяют дифенилолпропан. В качестве таких растворителей рекомендуются гексан и нефтяные углеводороды, кипящие выше 50 °С (керосин, лигроин и др.). Отфильтрованный кристаллический аддукт сушат, смешивают с растворителем при 50—150 °С и отделяют дифенилолпропан от горячего маточного раствора. Затем из раствора выделяют фенол, который можно вернуть на синтез.

По другому способу⁹ для разрушения аддукта его нагревают. Как видно из диаграммы, приведенной на рис. 11, для этого достаточно поддерживать температуру около 100 °С. Из полученной смеси дифенилолпропана и фенола последний может быть удален отгонкой в вакууме при 160—170 °С. На практике операции разрушения аддукта и отгонки фенола совмещают.

Сравнивая способы разрушения аддукта нагреванием с отгонкой фенола и экстракцией, можно отметить следующее. Преимуществами метода с нагреванием являются простота и экономичность, однако

при высокой температуре дифенилолпропан частично разлагается с образованием окрашенных примесей. В связи с этим часто требуется дополнительная очистка дифенилолпропана экстракцией, перекристаллизацией или другим методом, что удорожает производство. Способ экстракции растворителями также имеет свои преимущества и недостатки. Положительным является получение весьма чистого дифенилолпропана — при экстракции удаляется не только фенол, но и побочные продукты. Но для экстракции требуются большие количества растворителя, который необходимо регенерировать. Кроме того, при условиях экстракции дифенилолпропан в небольшой степени растворяется в используемом растворителе, что приводит к потерям целевого продукта. Если экстрагентом является вода, в процессе получают огромные количества фенолсодержащих сточных вод, из которых фенол необходимо регенерировать, что значительно усложняет процесс.

В процессах разделения продуктов реакции кристаллизацией после отделения кристаллов аддукта дифенилолпропана с фенолом в маточном растворе остаются непрореагировавшие ацетон и фенол, вода, дифенилолпропан и побочные продукты синтеза (если легкую фракцию отделяли перед кристаллизацией, в маточном растворе содержатся фенол, дифенилолпропан и побочные продукты). Чтобы производство было экономически выгодным, все ценные компоненты необходимо из маточного раствора извлечь.

Ацетон и фенол можно легко регенерировать отгонкой, но значительно сложнее решается вопрос о побочных продуктах. Дело в том, что вместе с побочными продуктами в маточном растворе, как было показано выше, находится до 25% дифенилолпропана. В ранних патентах⁹ предлагалось возвращать дифенилолпропан и побочные продукты на стадию синтеза вместе с маточным раствором. Однако при этом побочные продукты будут накапливаться в системе. Поэтому разработаны способы²³, в которых на синтез возвращают только часть маточного раствора, а остальное количество обрабатывают для извлечения фенола и дифенилолпропана; остающиеся побочные продукты выводят из системы.

Обрабатывать маточный раствор можно двумя путями. По первому способу из маточного раствора отгоняют легкую фракцию (ацетон, вода, HCl и часть фенола), а затем основное количество фенола. Из кубового остатка известными методами (перекристаллизацией и др.) извлекают дифенилолпропан, а побочные продукты перерабатывают затем методами, описанными в гл. VI. Вследствие того что в кубовом остатке содержание побочных продуктов велико, выделенный дифенилолпропан обладает невысокой чистотой. По второму способу ацетон и фенол регенерируют отгонкой, а дифенилолпропан извлекают в виде аддукта с фенолом. Схема одного из возможных вариантов этого способа²³ показана на рис. 13.

Реакционная масса из реактора 1 направляется в кристаллизатор 2 для выделения аддукта, который затем обрабатывают вышеописанными способами. Маточный раствор, выходящий из аппара-

та 2, делится на две части — одну возвращают на синтез, а из другой выделяют ацетон, фенол, HCl и дифенилолпропан. Для этого сначала в колонне 3 отгоняют часть HCl и ацетона, которые возвращают на синтез. Оставшиеся продукты из куба колонны 3 выводят в аппарат 4, где соляная кислота нейтрализуется. Полученную массу в аппарате 5 разделяют на органический и водный слои. Из органического слоя в колонне 6 отгоняется ацетон (его возвращают на синтез), а в колонне 7 — азеотропная смесь воды и фенола.

Оставшуюся в перегонном аппарате 7 смесь фенола, дифенилолпропана и побочных продуктов направляют в кристаллизатор 8

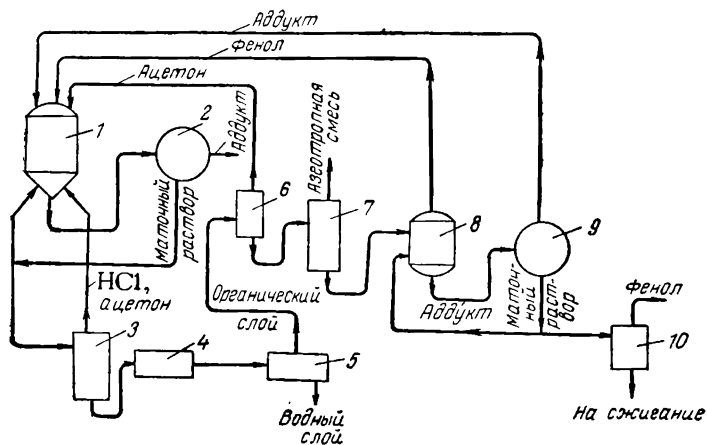


Рис. 13. Схема разделения реакционной массы кристаллизацией аддукта и обработки маточного раствора:

1 — реактор; 2, 8 — кристаллизаторы; 3, 6, 7, 10 — ректификационные колонны; 4 — нейтрализатор; 5 — разделитель слоев; 9 — центрифуга.

для выделения аддукта. Кристаллизацию ведут путем выпаривания фенола при $60\text{--}90^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $1\text{--}25$ мм рт. ст. Пары фенола возвращают на синтез, а суспензию кристаллов аддукта в жидком феноле направляют на центрифугу 9.

Выделенные в аппарате 9 кристаллы несколько хуже по качеству, чем аддукт, полученный в аппарате 2, поэтому эти потоки не смешивают. Кристаллы из центрифуги 9 либо возвращают в реактор 1, либо обрабатывают в отдельном аппарате (на схеме не изображено). Отделенный на центрифуге маточный раствор содержит большую часть побочных продуктов, образовавшихся при синтезе, и немного дифенилолпропана. Этот раствор разделяют на две части; одну возвращают в кристаллизатор 8, а другую направляют в аппарат 10 для отгонки фенола. Отогнанный фенол возвращают на синтез, а остаток выводят из системы и сжигают.

Сравнивая методы разделения продуктов реакции дистилляцией и путем выделения аддукта, необходимо отметить следующее. Большое преимущество второго метода состоит в том, что побочные про-

дукты остаются в маточном растворе, поэтому дифенилолпропан после промывки фенолом почти не содержит примесей. Его можно подвергать действию довольно высоких температур. При методе дистилляции дифенилолпропан остается вместе с высококипящими побочными продуктами, от которых трудно избавиться известными способами очистки. Однако в способе, основанном на кристаллизации аддукта, возникают трудности при регенерации дифенилолпропана из маточного раствора, в котором он содержится в значительном количестве: отделение дифенилолпропана путем отгонки от него ацетона, воды и фенола с последующей очисткой кубового остатка не позволяет получать продукт высокой чистоты, а выделение в виде аддукта чрезвычайно усложняет схему. Тем не менее способ выделения дифенилолпропана из реакционной массы путем кристаллизации аддукта привлекает внимание многих исследователей, так как позволяет получать дифенилолпропан хорошего качества.

При выборе метода разделения продуктов реакции следует учитывать необходимость защиты аппаратуры от коррозии хлористым водородом. Эта задача несколько облегчается, если после синтеза проводится нейтрализация реакционной массы; в этом случае можно применять эмалированную аппаратуру. Если же разделение реакционной массы ведут методами дистилляции или кристаллизации, подбор материалов, стойких при высоких температурах к действию хлористого водорода, чрезвычайно труден.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СХЕМЫ ПРОЦЕССА

В США примерно до 60-х годов дифенилолпропан получали периодическим способом¹⁰ с использованием хлористого водорода в качестве конденсирующего агента и органических соединений серы (тиокарбоновые кислоты, меркаптаны) и сероводорода как промоторов. Синтез осуществляли в эмалированных аппаратах с мешалками при мольном соотношении фенола к ацетону от 3 : 1 до 4 : 1, температуре 30—40 °С и времени реакции 8—12 ч. К концу реакции в аппарат заливали воду и добавляли известь для нейтрализации образовавшейся соляной кислоты. Далее в вакуумном перегонном кубе отгоняли воду и фенол. К концу отгонки температуру поднимали до 150 °С и через расплав пропускали пар для удаления сернистых соединений. Далее дифенилолпропан в специальном аппарате охлаждали большим количеством воды, отфильтровывали и сушили. Продукт, окрашенный в светло-коричневый цвет, очищали перекристаллизацией из растворителя. Выход дифенилолпропана в расчете на ацетон 98%. По этому или подобному способу работали фирмы Dow Chemical, Monsanto Chemical и Shell Development.

Позже¹⁰ условия процесса несколько изменились: мольное соотношение от 3 : 1 до 6 : 1, температура 50—70 °С, катализатор — HCl или HBr, промотор — метилмеркаптан. Выход дифенилолпропана 96%. В дальнейшем эти фирмы перешли⁸ на непрерывный способ получения дифенилолпропана по схеме, показанной на рис. 14.

Отличительной чертой синтеза является проведение его в две ступени с отдельной подачей ацетона на каждую ступень¹³, причем на первой ступени поддерживают более низкую температуру, а на второй — более высокую. Фенол и ацетон берут в соотношении 10 : 1. Благодаря подаче на первую ступень только половины всего ацетона, а на вторую ступень — остального количества, повышают мольное соотношение фенола к ацетону в каждой ступени. С увеличением этого соотношения, как было показано выше, температура кристаллизации продукта понижается. Поэтому, поддерживая высокое мольное соотношение в каждой ступени, можно, не опасаясь кристаллизации продукта, проводить синтез при более низкой

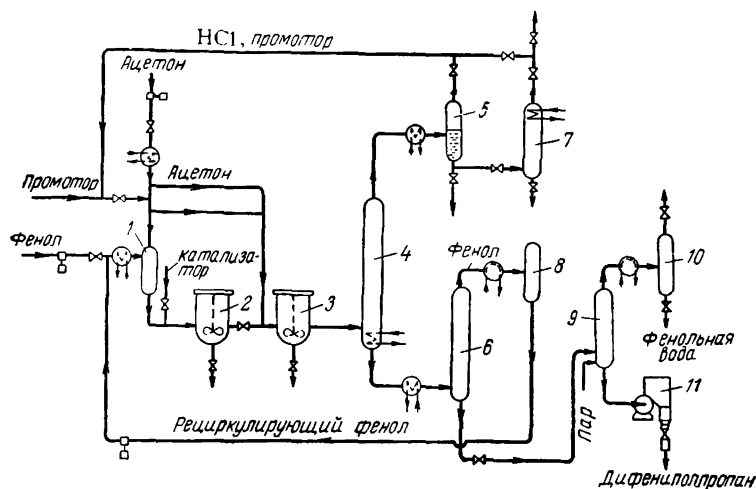


Рис. 14. Технологическая схема производства дифенилолпропана в США:
1 — смеситель; 2, 3 — реакторы; 4, 6, 7, 9 — ректификационные колонны; 5, 8, 10 — сборники;
11 — барабан.

температуре — в первой ступени при 50 °С, во второй ступени при 62 °С.

Фенол, ацетон и промотор после смешения подают в эмалированный реактор 2 первой ступени, куда снизу поступает также катализатор — хлористый водород. Затем смесь поступает во второй реактор 3, на входе в который добавляется остальной ацетон. Время пребывания смеси в каждой ступени поддерживается таким, чтобы ацетон прореагировал практически полностью (при использовании хлористого водорода и метилмеркаптана оно составляет примерно 0,5 ч).

Полученные продукты направляются в систему разделения, осуществляемого ректификацией. На первой колонне 4 отделяется легкая фракция, состоящая из метилмеркаптана, хлористого водорода, воды и части фенола. С низа колонны выводится дифенилолпропан, побочные продукты и фенол. Эта смесь подогревается в теплообменнике и подается в колонну 6 для отгонки фенола. Пары фенола, вы-

ходящие сверху, конденсируются в конденсаторе и собираются емкости 8, откуда насосом подаются в линию свежего фенола. Дифенилолпропан выводится с низа колонны 6 и поступает в колонну 3 для отгонки следов фенола с острым паром. Дифенилолпропан далее гранулируют на барабане 11 и упаковывают. Легкая фракция, отогнанная на колонне 4, конденсируется и собирается в аппарате 5, из которого жидкость, содержащая фенол, хлористый водород и воду, выводится в колонну 7, а несконденсировавшиеся пары хлористого водорода и метилмеркаптана возвращаются на синтез. В колонне 7 отгоняются метилмеркаптан и газообразный хлористый водород, а жидкость, содержащая фенол, воду, соляную кислоту, выводится из куба.

Французская фирма Progil производит дифенилолпропан по способу^{16, 41-44}, особенностями которого являются низкая температура синтеза — всего 25—30 °С и добавление воды (3—10% от количества реакционной массы), что способствует получению качественного дифенилолпропана. Воду вводят вместе с фенолом, подаваемым на синтез, или непосредственно к реакционной массе добавляют разбавленную соляную кислоту. Вода снижает также температуру кристаллизации аддукта. Высокое молярное соотношение фенола к ацетону (не менее 6 : 1, а лучше 12 : 1) и наличие воды обеспечивают возможность получения суспензии, которую легко передавать из аппарата в аппарат.

Вследствие того что температура низкая и промоторы не используются, процесс протекает очень медленно и для полного превращения необходимо 20—24 ч. Поэтому синтез осуществляют в нескольких реакторах, расположенных каскадом (рис. 15). Реакторы — эмалированные аппараты с мешалками. Свежий и возвратный фенол из емкостей 2 смешиваются в аппарате 4 с водой, подаваемой из емкости 3, и смесь поступает в реактор 5. Ацетон попадает в реактор из емкости 1. Смесь в реакторе насыщается хлористым водородом, который поступает по трубкам, опущенным в реактор до дна. Непоглотившийся хлористый водород отводится с верха реактора по специальному трубопроводу. Жидкая смесь перетекает из реактора в реактор и затем еще выдерживается при температуре реакции в емкости 8.

Оттуда суспензия дифенилолпропана в феноле и соляной кислоте проходит за короткое время змеевик подогревателя 11 и поступает в колонну 12. Там при остаточном давлении 30—50 мм рт. ст. и температуре в кубе 110—120 °С отгоняются вода, HCl и основное количество фенола. Выводимую с верха колонны смесь этих веществ обрабатывают в аппаратах 10 и 9 для регенерации фенола, возвращаемого в емкость 2, и хлористого водорода, подаваемого в реакторы. Из куба колонны 12 дифенилолпропан с оставшимся фенолом направляют в колонну 14, где при остаточном давлении 30 мм рт. ст. и температуре в кубе 160 °С отгоняется остальная фенол. Его возвращают в цикл, а дифенилолпропан направляют в сепаратор 15 и далее в колонну 16 для отгонки остатков фенола с паром при 160—

170 °С. Выходящий из колонны 16 продукт, содержащий не более 0,04% фенола, чешуируют на барабане 17.

В США и Японии действуют заводы по производству дифенилолпропана мощностью 6 тыс. *т/год* способом, разработанным американской фирмой Hooker Chemical⁴²⁻⁴⁴ (рис. 16).

Синтез дифенилолпропана осуществляется в эмалированных аппаратах 1 с мешалками (на схеме показан один), куда загружают смесь фенола с ацетоном и насыщают ее хлористым водородом. Продукты реакции поступают в колонну 2, где отгоняются хлористый

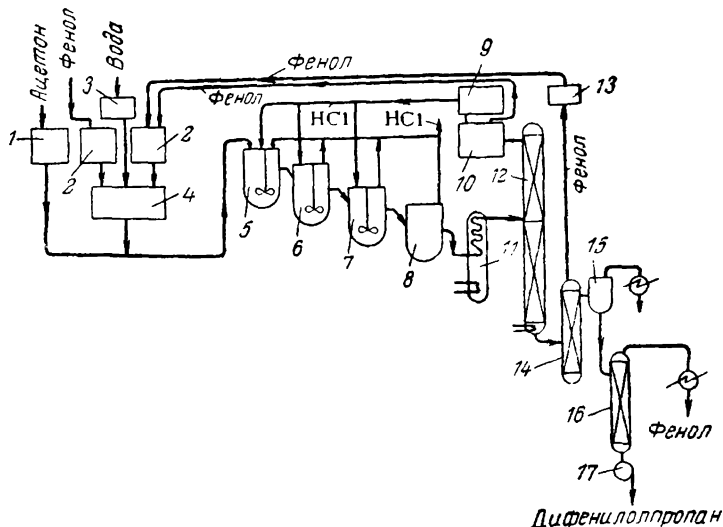


Рис. 15. Технологическая схема производства дифенилолпропана по способу фирмы Prgil (Франция):

1, 2, 3 — расходные емкости; 4 — смеситель; 5, 6, 7 — реакторы; 8 — емкость; 9, 10 — аппараты для регенерации HCl и фенола; 11 — подогреватель; 12, 14, 16 — ректификационные колонны; 13 — сборник; 15 — сепаратор; 17 — барабан.

водород, вода и некоторое количество фенола. Дистиллят разделяется в отстойнике 3. Органический слой (верхний) снова подается в колонну 2, а водный (нижний) слой поступает в аппарат 4 для отделения хлористого водорода. Его возвращают на синтез, а разбавленную соляную кислоту выводят из системы.

Дифенилолпропан, побочные продукты и фенол из куба колонны 2 поступают в колонну 7 для отгонки фенола, возвращаемого на синтез. В отличие от вышеописанных схем, когда дифенилолпропан после отпаривания остатков фенола гранулируют и выпускают как готовый продукт или подвергают очистке перекристаллизацией из растворителя, по этой схеме получаемый дифенилолпропан очищают дистилляцией.

В колонне 8 отгоняются примеси, по температуре кипения близкие к дифенилолпропану (орто-пара-изомер дифенилолпропана и соединение Дианина); их возвращают на синтез. Выводимый с низа ко-

лонны 8 продукт поступает в колонну 9, где дифенилолпропан отгоняется от более высококипящих примесей. Отогнанные примеси отводят из куба колонны, а дистиллят (дифенилолпропан) очищают перекристаллизацией из органического растворителя под давлением в аппарате 10. Кристаллы дифенилолпропана отделяют на центрифуге 11 и сушат в аппарате 12. Растворитель регенерируют в аппарате 5, собирают в сборнике 6 и возвращают на стадию перекристаллизации дифенилолпропана.

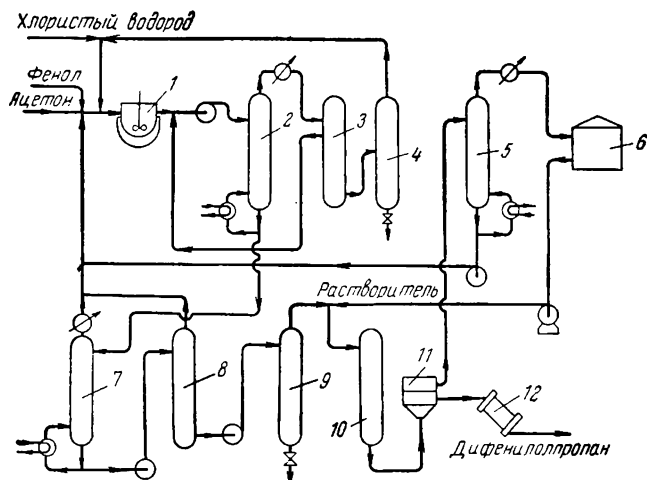


Рис. 16. Технологическая схема производства дифенилолпропана по способу фирмы Hooker Chemical (США, Япония):

1 — реактор; 2, 4, 5, 7, 8, 9 — ректификационные колонны; 3 — разделитель; 6 — промежуточная емкость; 10 — кристаллизатор; 11 — центрифуга; 12 — сушилка.

Из вышеизложенного видно, что способ получения дифенилолпропана с применением хлористого водорода в качестве конденсирующего агента нашел широкое применение в промышленности разных стран. При этом можно получать качественный продукт, однако существенным недостатком способа является высокая коррозионность среды, что создает большие трудности при выборе материала для аппаратуры и коммуникаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dow Chemical, пат. США 2191831, 1940 г.; С. А., 34, 4395 (1940).
2. Goodrich, пат. США 2468982, 1949 г.
3. Дианин А. П., ЖРФХО, 23, вып. 7, 488 (1891).
4. Zincke T., Grütters M., Ann., 343, 85 (1905).
5. Петров Г. С., Хим. пром., № 6, 8 (1945).
6. Dow Chemical, пат. США, 2359242, 1941 г.; С. А., 39, 7395 (1945).
7. Пат. ГДР 14472; С. А., 53, 14063e (1959).
8. Sherwood P. W., Brennst. Chem., 46, № 6, 168 (1965).
9. Dow Chemical, пат. США 2623908, 1952 г.
10. Sherwood P. W., Ind. Eng. Chem., 54, № 12, 29 (1962).

11. Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, англ. пат. 735215, 1955 г.; С. А., 50, 510 (1956).
12. Shell Development, пат. США 2730552, 1956 г.; С. А. 50, 7351 (1956).
13. Shell Development, пат. США 2775680, 1956 г.; С. А., 51, 6997 (1957).
14. Ioh an F., Rosca H., Radulesku O., Rev. de Chim. 13, 485 (1962).
15. A k i o N o g u s h i, T a d a k a t s u Y u k i e t a l, С. А., 59, 11673с (1963).
16. Progil, фр. пат. 1342760, 1963 г.; С. А., 60, 6789 (1964).
17. Baldwin-Montrose Chemical, англ. пат. 1052618, 1966 г.; С. А., 66, 46210 (1967).
18. Hooker Chemical, пат. США, 3359281, 1967 г.
19. Dow Chemical, пат. ФРГ, 905977, 1954 г.
20. Technical Tape, пат. США 2762846, 1956 г.
21. Feldmühle Papier- u. Zellstoffwerke, фр. пат. 1234620, 1960 г.; Zbl., 6, 2239 (1963).
22. Shell Development, пат. США 2730553, 1956 г.; С. А., 50, 7351 (1956).
23. Allied Chemical, фр. пат. 1317691, 1963 г.; С. А., 59, 8656е (1963).
24. Monsanto, англ. пат. 1022583, 1966 г.; С. А., 65, 7100 (1966).
25. Ruetgenswerke, белг. пат. 617638, 1968 г.; С. А., 59, 1533е (1963).
26. Чехосл. пат. 118049, 1966 г.; С. А., 66, 28521 (1967).
27. Е г о р о в а Н. Ф., С о к о л о в А. В., ЖАХ, 23, вып. 7 (1968).
28. Hooker Chemical, пат. США 3219549.
29. Hooker Chemical, фр. пат. 1374477, 1964 г.; С. А., 62, 6433abc (1965).
30. Hooker Chemical, пат. ФРГ 1254637, 1963 г.
31. Чехосл. пат. 98287, 1961 г.; РЖХИМ, 14Л149 (1962).
32. Farbenfabriken Bayer, англ. пат. 830432, 1962 г.; С. А., 59, 1534 (1963).
33. Pennsalt Chemical, пат. США 3256346; РЖХИМ, 24Н193П (1967).
34. F o r n y A., Chim. e ind., 40, № 9, 727 (1958).
35. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1027205, 1958 г.; С. А., 54, 10964 (1960).
36. Farbenfabriken Bayer, англ. пат. 1081257, 1967 г.
37. Farbenfabriken Bayer, фр. пат. 1481727, 1966 г.; Fr. Derw., № 25 (1967).
38. Shell Development, пат. США 2791616, 1957 г.; С. А., 51, 15572b (1957).
39. Mitsui Chemical Industry, яп. пат. 23335, 1961 г.; С. А., 57, 16491a (1962).
40. Petrol. Ref., № 11, 225 (1959).
41. Inform. chim., № 50, 61, 63 (1967).
42. Hydrocarb. Proc., 44, № 11, 184 (1965).
43. Hydrocarb. Proc., 46, № 11, 152 (1967).
44. Hydrocarb. Proc., 48, № 11, 158 (1969).
45. Пат. Индии 112186, 1969 г.

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С АЦЕТОНОМ НА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ

Конденсация фенола с ацетоном ускоряется в присутствии протонов, но введение минеральных кислот осложняет процесс, поэтому представляет интерес осуществить синтез, используя твердые протогенные вещества. Такими веществами являются ионообменные смолы.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ИОНИТОВ

Ионный обмен — это процесс, в котором твердый ионит реагирует с раствором электролита, обмениваясь с ним ионами. Такой обмен происходит в природе, в живом организме; ионообменные процессы имеют важное значение и в технике, где иониты применяют для очистки растворов, для улавливания ценных металлов, для разделения различных веществ. Иониты используют в аналитической, биологической и препаративной химии; они являются катализаторами многих органических реакций. Возможность ионитов влиять на органические реакции обусловлена наличием в них подвижных ионов H^+ или OH^- , поэтому иониты могут быть использованы вместо растворенных электролитов в жидкофазных реакциях кислотно-основного катализа. Существенное отличие катализа ионитами от истинного гомогенного катализа в свободном растворе состоит в том, что реакция происходит в ионите и, таким образом, связана с диффузией веществ в ионит и продуктов реакции — из ионита. Кроме того, на реакцию может влиять каркас ионита и ионогенные группы, закрепленные в нем.

Известны органические иониты — природные (целлюлоза, желатина, шерсть, древесина, торф, сульфированные угли) и синтетические, а также неорганические — природные алюмосиликаты (анальцит, бентонит и др.), искусственные алюмосиликаты (пермутиты), гидроокиси алюминия, железа, бария и др. Широкое распространение получили синтетические высокомолекулярные органические иониты благодаря их высоким ионообменным свойствам, механической прочности и химической стойкости¹⁻³.

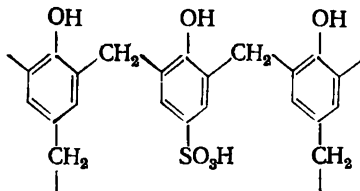
Иониты представляют собой твердые вещества, содержащие активные (ионогенные) группы с подвижными ионами — кислотными (катиониты) или основными (аниониты). Ионогенными группами в

ионообменных смолах наиболее часто служат $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$. Синтез дифенилолпропана катализируется катионитами, поэтому далее мы будем рассматривать только катиониты.

У катионитов ионогенные группы могут диссоциировать на мало-подвижные анионы и подвижные катионы. Таким образом, если активной группой является $-\text{SO}_3\text{H}$, анион SO_3^- достаточно прочно связан с каркасом ионита, в то время как катион H^+ является подвижным и может быть заменен на другой ион такого же знака. Поэтому каркас ионита можно рассматривать как полианион, отрицательный заряд которого компенсируется зарядом подвижных атомов противоположного знака (противоионов). Каркас ионообменных высокомолекулярных органических соединений состоит из пространственной сетки углеводородных цепей, в которой закреплены группы, несущие заряд (SO_3^- и др.).

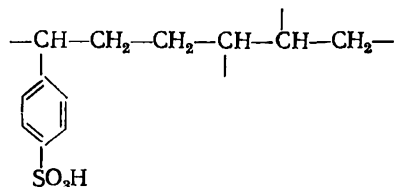
Степень ионизации активных групп зависит главным образом от их химической природы и от свойств внешнего раствора (жидкой фазы). Так, например, катиониты, содержащие активные сульфогруппы, хорошо ионизируются и поэтому осуществляют обмен в широком интервале pH. Такая группа, как карбоксильная, в нейтральных или кислых средах большей частью находится в недиссоциированном состоянии в виде $-\text{COOH}$. В зависимости от константы диссоциации катионита в водородной форме (H-форме) различают сильнокислотные и слабокислотные иониты. Как будет показано далее, синтез дифенилолпропана катализируется сильнокислотными ионитами. К ним относятся катиониты КУ-1, СБС и КУ-2, выпускаемые в СССР в промышленном масштабе.

Катионит КУ-1 получают сульфированием фенола олеумом или серной кислотой и последующей конденсацией образующейся *n*-фенолсульфо кислоты с формальдегидом. Структура элементарного звена катионита такова:



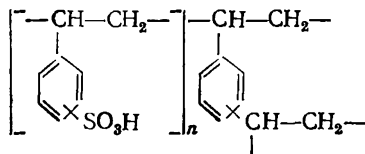
Таким образом, катионит КУ-1 представляет собой трехмерный продукт, в котором отдельные цепочки связаны метиленовыми мостиками. Этот катионит содержит ионогенные группы двух видов ($-\text{OH}$ и $-\text{SO}_3\text{H}$), т. е. он бифункционален. Катионит представляет собой черные зерна неправильной формы и размером 0,3—2 мм. Его выпускают также в виде гранул правильной сферической формы. Химическая стойкость катионита высока в кислых, нейтральных и слабощелочных средах. Наличие в нем фенольных групп обуславливает его недостаточную стойкость к концентрированным щелочам и окислителям.

Катионит СБС принадлежит к монофункциональным сильнокислотным катионитам полимеризационного типа. Его получают обработкой сополимеров стирола и бутадиена серной кислотой или олеумом. В зависимости от содержания стирола и серы катионит выпускается трех марок: СБС-1, СБС-2 и СБС-3. Предполагаемая структура элементарного звена катионита СБС такая:



Поперечную сшивку в молекуле полимера обеспечивают молекулы бутадиена, а между цепями можно предполагать образование сульфоновых связей. Катионит содержит некоторое количество свободных двойных связей. По внешнему виду катионит СБС представляет собой черные гранулы неправильной формы. Он обладает высокой механической прочностью и удовлетворительной стойкостью к действию кислот, щелочей и окислителей.

Катионит КУ-2 — монофункциональный сильнокислотный катионит. Его получают сополимеризацией стирола с дивинилбензолом при дальнейшем введении сульфогрупп в полученный сополимер. Структура его может быть представлена следующей схемой:



Технический дивинилбензол обычно состоит из 40% смеси изомеров дивинилбензола и 60% этилстирола, поэтому в полимеризацию обычно включается и этилстирол. Дивинилбензол играет роль сшивающего агента между цепями полимера.

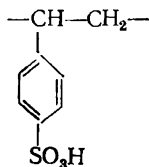
Катионит КУ-2 представляет собой прозрачные желтоватые шарики. В техническом продукте содержится значительное количество разрушенных шариков и примесей железа, придающих зернам бурый цвет. Катионит обладает хорошей химической стойкостью к кислотам, щелочам и окислителям. Он термостоек до 120—130 °С, а в среде углеводородов — до 150—160 °С. В настоящее время катионит КУ-2 выпускают трех сортов: КУ-2 технический (первого и второго сортов) и КУ-2-8чС. Последний содержит значительно меньше разрушенных шариков и фракций мелкого зернения и имеет несколько большую обменную емкость. Хорошей механической прочностью и более крупным зернением обладает также катионит КУ-23. В отличие от катионита КУ-2, имеющего гелевую структуру, катионит КУ-23 обладает макропористой структурой.

Некоторые зарубежные катиониты, соответствующие советским маркам КУ-1 и КУ-2 и выпускаемые в промышленном масштабе, приведены в табл. 14.

Таблица 14. Катиониты, выпускаемые в зарубежных странах

Страна	Фирма	Катионит	Тип катионита
США	Dow Chemical	Дауэкс 30	КУ-1
	»	Дауэкс 50	КУ-2
	Rohm u. Haas	Амберлит IR-100, амберлит IR-105	КУ-1
	»	Амберлит IR-120, амберлит IR-122, амберлит IR-124	КУ-2
	Permutit Chemical Process	Пермутит Q	»
Англия	»	Дуолит C-3, дуолит C-10	КУ-1
	»	Дуолит C-20, дуолит C-25, дуолит C-27	КУ-2
ФРГ	Permutit Farbenfabriken Bayer	Зеокарб 225	»
	»	Леватит KS, леватит PN, леватит KSN	КУ-1
ГДР	VEB Farbenfabriken Wolfen	Леватит S-100, леватит S-115	КУ-2
	»	Вофатит F, вофатит K, вофатит P	КУ-1
	»	Вофатит KPS-200	КУ-2
Италия	Montecatini	Монтекатини	»
Голландия	—	Имак C-11	КУ-1
	—	Имак C-12, активит	КУ-2

Важной характеристикой ионита является обменная емкость — способность поглощать противоионы. Существует несколько определений емкости. Далее мы будем пользоваться статической обменной емкостью (СОЕ), отнесенной к единице массы катализатора¹. Например, для катионита КУ-2 (отмытого от адсорбированных веществ и высушенного) обменная емкость составляет обычно около 5 мэкв/г. Для элементарного звена моносulfуфированного (несущего один фиксированный ион) катионита КУ-2



эквивалентный вес равен 184,2 г. Отсюда емкость сухого ионита в Н-форме теоретически получается равной:

$$1000:184,2 = 5,43 \text{ мэкв/г}$$

Иониты должны быть нерастворимыми, но способными набухать, иначе подвижность противоионов в ионите снизится настолько, что ионный обмен и катализ станут невозможными. Степень набухания связана с наличием поперечных связей. Поперечную связанность в катионите КУ-2 легко регулировать изменением количества сшивающего агента — дивинилбензола. Чем больше введено мостикобразующего вещества перед полимеризацией, тем чаще расположе-

ны мостики между цепями; полимерная сетка становится поэтому плотнее и жестче и способность ее к набуханию уменьшается. Набухание ионита тесно связано с его механической прочностью — стойкостью к сжимающим и растягивающим напряжениям, возникающим вследствие изменения степени набухания. Поэтому большей механической прочностью обладают иониты с высокой степенью поперечной связанности и малым набуханием.

Важное значение для катализа имеют форма и размеры зерна ионита. В зоне реакции между раствором и зернами ионита, а также между самими зернами создается некоторое трение. Стойкость ионита к истиранию определяется в основном формой его зерна; неправильная форма частиц приводит к большим потерям ионита в процессе эксплуатации. Правильная сферическая форма частиц имеет существенные преимущества перед неправильной: повышается механическая прочность зерен ионита и уменьшается их сопротивление потоку, т. е. улучшается их гидравлическая характеристика. Иониты в виде мелких зерен имеют большую механическую прочность, однако в этом случае возрастает их унос из аппарата.

Интерес исследователей к ионитам объясняется большими преимуществами этих агентов перед другими кислотными катализаторами. Например, ионит легко отделять от продуктов реакции простым фильтрованием, тогда как в гомогенном катализе для удаления кислотного катализатора требуется отмывка водой, приводящая к образованию сточных вод кислотного характера, или высоковакуумная отгонка, значительно усложняющая производство. Иониты можно использовать многократно. В реакциях ионообменного катализа во многих случаях почти совсем исключаются побочные процессы, что значительно сокращает расход сырья, удешевляет процесс и упрощает очистку продукта. Одним из важнейших достоинств ионообменного катализа является отсутствие агрессивных сред, поэтому синтез можно вести в аппаратах, не требующих защиты от коррозии.

Однако, несмотря на указанные достоинства, иониты в основном используются в лабораторных условиях^{5, 6} (реакции этерификации, гидролиза, гидратации, дегидратации, алкилирования, полимеризации, конденсации и др.). В промышленности же широкие возможности методов ионообменного катализа не нашли пока достаточного применения. Из промышленных процессов с ионитами, осуществленных или внедряемых в СССР, отметим алкилирование фенолов⁷⁻¹⁴, гидратацию изобутилена и дегидратацию триметилкарбинола^{4, 15-18}, синтез дифенилолпропана^{19, 20}, очистку фенолов²⁹.

КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С АЦЕТОНОМ НА ИОНИТАХ

Активность различных ионитов

Для синтеза дифенилолпропана иониты начали использовать сравнительно недавно. Первые патенты фирмы Union Carbide (США) появились в конце 50-х и начале 60-х годов²¹⁻²⁵. В них были рекомендованы сульфированные стиролдивинилбензолные катиониты и

сульфированные феноло-формальдегидные смолы. Было предложено²⁵ также использовать слабокислотные катиониты с карбоксильной группой, например полиметакрилаты. Авторы данной книги²⁰ исследовали возможность применения слабокислотных катионитов, содержащих ионогенные карбоксильные группы, и сильнокислотных катионитов с фосфорнокислой группой и сульфогруппой. Первые два вида ионитов оказались неэффективными и только на ионитах с сульфогруппой был получен дифенилолпропан. Однако не все иониты с сульфогруппой обеспечивают достаточно хороший выход дифенилолпропана.

Об эффективности ионитов СБС, КУ-2 (технический), КУ-2-8-чС и КУ-1 можно судить по данным рис. 17, где представлены результаты опытов, проведенных при 75 °С и мольном соотношении фенола к ацетону в исходной смеси 10 : 1. По концентрации непрореагировавшего ацетона рассчитывали степень конверсии ацетона. Для определения выхода дифенилолпропана непрореагировавшие компоненты и образовавшуюся воду отгоняли в вакууме, постепенно повышая температуру до 160 °С и снижая остаточное давление до 10 мм рт. ст. Остаток, содержащий дифенилолпропан и высококипящие продукты, перекристаллизовывали из смеси толуола с водой и высушивали при температуре около 80 °С. Выход дифенилолпропана рассчитывали в % на прореагировавший ацетон.

Для испытанных катионитов обменная емкость значительно различается, т. е. в них содержится разное число протонов на единицу массы, поэтому было взято такое количество каждого ионита, чтобы число протонов в них было одинаковым. Как видно из рис. 17, с наибольшей скоростью реакция протекала на катионите КУ-1, несмотря на то что он имеет наименьшую среди испытанных катионитов емкость по сульфогруппам; минимальная скорость наблюдалась на катионите СБС. Через 4 ч на катионите КУ-1 степень конверсии ацетона достигала 48%, на КУ-2-8-чС — 38%, а на СБС — только 20%. Однако анализ продуктов, полученных на КУ-1, показывает, что содержание дифенилолпропана в них очень мало. На катионите СБС процесс также шел в основном в направлении образования смолообразных продуктов, и только на КУ-2 был получен дифенилолпропан с выходом 86%.

Одной из причин неодинакового протекания процесса на этих катионитах могли явиться различия в сорбции ими фенола и ацетона (табл. 15), потому что эффективность ионита как катализатора в значительной мере зависит от степени распределения реагентов

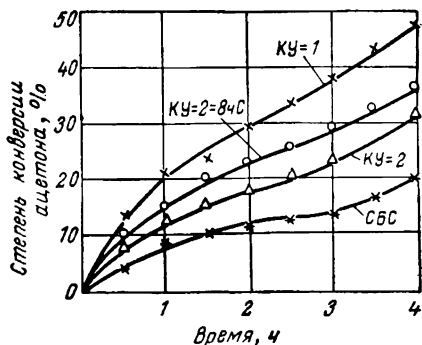


Рис. 17. Зависимость степени конверсии ацетона от времени реакции при использовании разных катионитов.

между зерном ионита и жидкой фазой. Ионит адсорбирует различные органические соединения с неодинаковой силой, поэтому концентрация соединения в ионите обычно иная, чем в растворе, с которым ионит находится в равновесии. В гл. II отмечалось (стр. 67), что реакция образования дифенилолпропана протекает удовлетворительно только при стехиометрическом соотношении фенола к ацетону в исходной смеси или при избытке фенола. Повышенное содержание ацетона нежелательно, так как это приводит к большому количеству побочных продуктов, главным образом за счет конденсации ацетона в окись мезитила, форон и другие вещества.

Таблица 15. Сорбция ацетона и фенола из фенол-ацетоновой смеси (10:1) разными катионитами

Катионит	Температура, °С	Сорбировано, %		Мольное соотношение сорбированных фенола и ацетона в зернах катионита
		фенола	ацетона	
КУ-1	50	0,5	4,8	1:15,5
	60	0,7	6,2	1:15,4
	75	0,8	8,0	1:15,6
СБС	50	38,0	8,5	2,75:1
	60	45,0	10,0	2,78:1
	75	52,3	11,6	2,79:1
КУ-2	50	24,0	3,6	4,10:1
	60	32,7	4,9	4,13:1
	75	40,0	6,1	4,06:1
КУ-2-8-ЧС	50	22,2	5,5	2,50:1
	60	28,0	7,1	2,44:1
	75	34,5	8,9	2,40:1

Как видно из табл. 15, ионит КУ-1 сорбирует преимущественно ацетон. В зерне ионита создается 30-кратный избыток ацетона по сравнению со стехиометрическим, что, по-видимому, и является основной причиной образования побочных продуктов. Катиониты КУ-2 и СБС сорбируют оба исходных компонента в необходимом для реакции соотношении. Однако только на КУ-2 процесс протекает с образованием дифенилолпропана (по-видимому, причиной смолообразования на катионите СБС является его структура).

Эффективность катионита КУ-2 в реакции образования дифенилолпропана (рис. 18) в значительной мере зависит от содержания дивинилбензола в ионите, которое определяет степень поперечной связанности, т. е. плотность шивки ионита. Из рисунка видно, что наиболее высока каталитическая активность у образцов с низким (до 8%) содержанием дивинилбензола. В сильно сшитых образцах не обеспечивается свободный проход большим молекулам дифенилолпропана, и поэтому катиониты с высоким содержанием дивинилбензола менее эффективны. Следовательно, несмотря на большую механическую прочность сильно сшитых образцов, предпочтение следует отдать катионитам, содержащим 4—8% дивинилбензола; такие катиониты значительно набухают в воде (до 250%).

Влияние влажности исходной смеси и катионита на его активность. Катионит КУ-2 выпускается в Na-форме ($-\text{SO}_3\text{Na}$) и в H-форме ($-\text{SO}_3\text{H}$); активной является только водородная форма, поэтому Na-форму переводят в H-форму, промывая катионит кислотой, обычно 5—10%-ной H_2SO_4 . Избыток кислоты затем отмывают водой, но в любом случае, т. е. вне зависимости от того, находится катионит в H-форме или в Na-форме, влажность его при хранении и транспортировании равна примерно 50%.

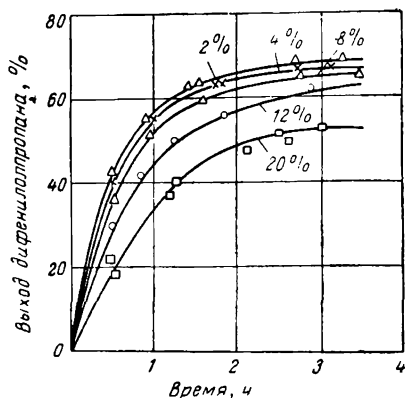


Рис. 18. Зависимость выхода дифенилолпропана от времени реакции на катионите КУ-2 с разным содержанием дивинилбензола.

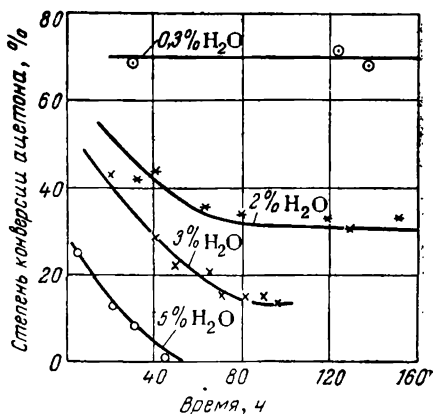


Рис. 19. Зависимость степени конверсии ацетона на катионите КУ-2 от количества воды в исходной смеси.

Присутствующая в катионите влага препятствует протеканию целевой реакции образования дифенилолпропана, так как она идет с выделением воды; поэтому катиониты необходимо обезвоживать. Для этого предложены различные пути: сушка при температуре около 100°C (или в вакууме при $\sim 40^\circ\text{C}$), сушка над фосфорным ангидридом, азеотропная отгонка воды с бензолом, гептаном и другими растворителями. Предложен способ²⁶, по которому катионит выдерживают некоторое время в расплавленном феноле, а затем удаляют воду в виде азеотропной смеси с фенолом. Недостатком многих способов является резкое сокращение объема гранул при высушивании, что приводит к их разрушению и образованию пыли. При набухании высушенных гранул в смеси реагентов происходит их дальнейшее растрескивание. Поэтому приемлемыми способами обезвоживания катионита являются лишь такие, при которых обеспечивается минимальное изменение объема гранул. Авторами разработан способ, основанный на вымывании воды из катионита смесью исходных реагентов²⁰.

Если через предварительно высушенный катализатор пропускать влажную смесь реагентов, ионит через некоторое время оказывается

обводненным. Это объясняется тем, что из смеси растворителей (в данном случае смесь фенола, ацетона и воды) ионит лучше адсорбирует тот компонент, который является более полярным и имеет более высокую диэлектрическую проницаемость, т. е. воду. Поэтому допустимое количество воды в исходной смеси должно быть ограниченным. На рис. 19 показан график изменения степени конверсии ацетона на катионите КУ-2 со временем в зависимости от влажности исходной смеси (мольное соотношение фенол : ацетон = 10 : 1, температура 75 °С). Видно, что только при содержании влаги не более

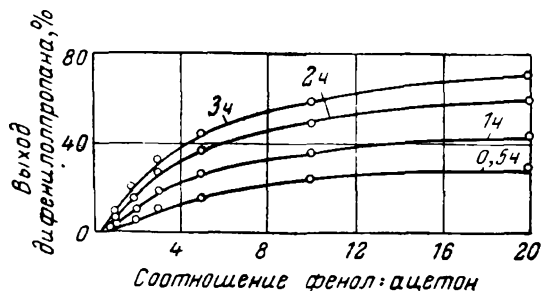


Рис. 20. Зависимость выхода дифенилолпропана от мольного соотношения фенол : ацетон в исходной смеси при разном времени контакта.

0,3% достигается высокая степень конверсии ацетона (70%), не изменяющаяся со временем.

Необходимым условием для поддержания активности ионита является также отсутствие в исходной смеси ионов металлов, в частности железа, что обеспечивается подбором подходящего материала при изготовлении оборудования.

Влияние параметров процесса на степень конверсии ацетона и выход дифенилолпропана. При использовании катионитов выход дифенилолпропана в значительной мере обуславливается выбранными параметрами процесса. Авторы исследовали влияние изменения мольного соотношения от 2 : 1 до 20 : 1, температуры — от 60 до 90 °С и времени реакции — от 0,5 ч до 3,5 ч на степень конверсии ацетона, производительность катализатора, выход и чистоту получаемого продукта (катализатор — катионит КУ-2).

Зависимость выхода дифенилолпропана от мольного соотношения фенола к ацетону показана на рис. 20. Видно, что значительное повышение скорости реакции и выхода дифенилолпропана наблюдается при увеличении соотношения до 10 : 1, но дальнейшее повышение этой величины (с 10 : 1 до 20 : 1) увеличивает выход дифенилолпропана всего на несколько процентов. На этом же графике видно влияние времени реакции. При любом мольном соотношении фенола к ацетону в первые полчаса от начала реакции скорость значительно выше, чем в последующее время. При более продолжительном времени контакта можно повысить выход дифенилолпропана, но при этом снижается производительность катализатора (рис. 21).

Производительность катализатора связана также и с мольным соотношением фенола к ацетону — она проходит через максимум при соотношении от 3,7 1 до 5 1. Производительность и срок службы катализатора определяют его расход. Если учесть, что катиониты пока являются дорогостоящими катализаторами, желательно иметь максимальную производительность.

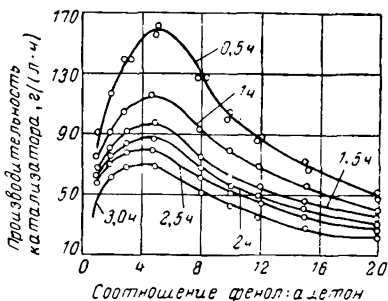


Рис. 21. Зависимость производительности катализатора от мольного соотношения фенола к ацетону в исходной смеси при разном времени контакта.

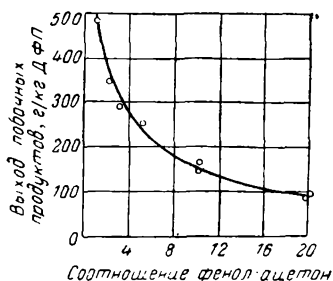


Рис. 22. Зависимость выхода побочных продуктов от мольного соотношения фенола к ацетону в исходной смеси.

Чистота получаемого дифенилолпропана и выход побочных продуктов в значительной мере обуславливаются мольным соотношением фенола к ацетону и температурой. С увеличением мольного соотношения выход побочных продуктов снижается (рис. 22) и качество дифенилолпропана улучшается. При повышении температуры с 60

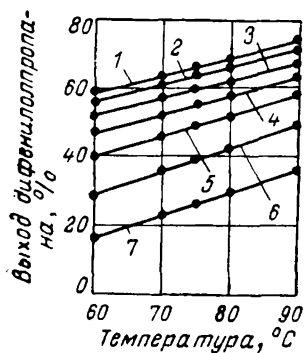


Рис. 23. Зависимость выхода дифенилолпропана от температуры при разном времени контакта:

1 — 3,5 ч; 2 — 3 ч; 3 — 2,5 ч; 4 — 2 ч; 5 — 1,5 ч; 6 — 1 ч; 7 — 0,5 ч.

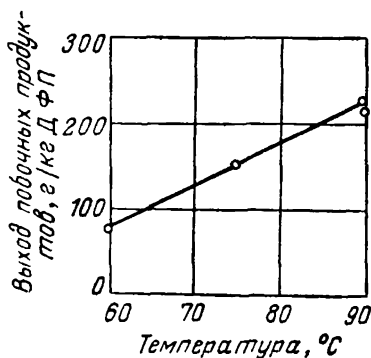


Рис. 24. Зависимость выхода побочных продуктов от температуры.

до 90 °C возрастает выход дифенилолпропана (рис. 23), но при этом значительно увеличивается выход побочных продуктов (рис. 24) и ухудшается качество целевого продукта.

Промоторы. Для повышения скорости было предложено вводить в состав ионита сернистые соединения. Модифицированные таким образом иониты должны сочетать свойства катализатора и промотора. Так, описан способ²⁵, заключающийся в обработке небольшой части катионита насыщенным водным раствором тиоалканоламина, (тиоэтанолamina), который, они считают, хорошо адсорбируется катионитом, и поэтому однажды обработанный катионит можно использовать несколько раз. При 115 °С и мольном соотношении фенола к ацетону около 2,5 : 1 был получен выход дифенилолпропана 68,7% от теоретического (т. пл. 154 °С). С целью введения в катионит меркаптогрупп предложено^{26, 30-34} часть сульфогрупп катионита (3—15%) этерифицировать тиоспиртами, в частности алифатическими окситиолами, содержащими в молекуле одну окси- и одну меркаптогруппу. По мнению авторов, хорошие результаты дают тиоэтанол, тиопропанол и тиобутанол.

Для этерификации к иониту сначала добавляют *n*-гептан (1,25 вес. ч. на 1 вес. ч. ионита). Полученную смесь нагревают при перемешивании до кипения, а затем прибавляют тиоэтанол в количестве, достаточном для этерификации 3—15% сульфогрупп. По окончании реакции ионит отфильтровывают, промывают несколько раз гептаном и сушат при 75—85 °С.

В статических условиях на катионите дауэкс 50 × 4 (в количестве 1 г-экв водорода на 1 моль ацетона) при 75 °С и мольном соотношении фенола к ацетону 10 : 1 выход дифенилолпропана за 2,5 ч составлял 50—55%, в то время как на частично этерифицированной смоле он повысился до 85—90%. При 95 °С за время реакции 1 ч выход дифенилолпропана на неэтерифицированном ионите составлял 70—75%, а на этерифицированном менялся в зависимости от степени этерификации ионита так (в %):

Этерифицировано	3% сульфогрупп	85—90
»	9% »	90—95
»	20%	95—98

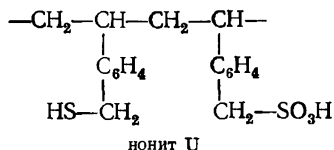
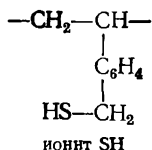
В проточном реакторе при²⁶ мольном соотношении фенола к ацетону 10 : 1, температуре 75 °С и времени реакции 1 ч степень конверсии ацетона на катионите дауэкс 50 × 4, сульфогруппы которого частично этерифицированы тиоэтанолом, составляет 50%.

Фирмой Hercules Powder запатентован³⁵ способ введения меркаптогрупп в бензольные ядра катионитов с сульфогруппами. Вводить меркаптогруппы можно либо в готовый сульфокатионит, либо в процессе приготовления катионита. В первом случае сульфокатионит дауэкс 50 или амберлит 1R-120 с обменной емкостью около 5 м-экв/г обрабатывают хлорсульфоновой кислотой, а затем сульфохлоридные группы восстанавливают до меркаптогрупп. Во втором случае сополимер стирола с дивинилбензолом обрабатывают хлорсульфоновой кислотой. Затем часть введенных сульфохлоридных групп гидролизуют до сульфогрупп, а остальные восстанавливают до меркаптогрупп. Содержание сульфогрупп в активированном ка-

тионите должно быть в пределах 2—5 м-экв/г, а соотношение между группами —SH и —SO₃H должно составлять от 1 : 1 до 1 : 5.

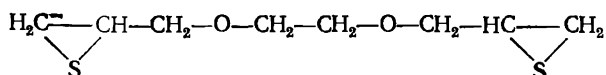
Активацию катионита проводят следующим образом. К смеси высушенного сульфокатионита дауэкс 50w × 4 и хлористого этилена добавляют при перемешивании раствор хлорсульфоновой кислоты в хлористом этилене. Смесь охлаждают, поддерживая температуру около 15 °С. После того как реакция в основном закончится, охлаждение прекращают и температуру повышают до 26 °С. Катионит отфильтровывают, промывают хлористым этиленом и суспендируют в 37%-ной соляной кислоте при 20 °С. К этой смеси добавляют небольшими порциями в течение 2 ч гранулированное олово, после чего температуру поднимают до 80 °С для растворения олова. Катионит опять отфильтровывают, промывают 10%-ной соляной кислотой до полного удаления солей олова, а затем водой — до полного удаления соляной кислоты. Катионит обезвоживают, отгоняя азеотропную смесь воды с бензолом; последний удаляется из катионита при высушивании в вакууме. На активированном таким образом ионите проводили синтез дифенилолпропана в статических условиях (80 °С, 6 ч). Анализ показал повышение степени конверсии фенола по сравнению с опытами, в которых использовали неактивированный катионит дауэкс 50 w × 4.

Польские исследователи³⁶ проводили синтез на смеси двух катионитов, один из которых (ксенонит SD с сульфогруппами) должен был служить катализатором, а другой (ионит SH с меркаптогруппами или ионит U с меркапто- и сульфогруппами) — промотором:



Было показано, что при мольном соотношении фенола к ацетону 10 : 1, температуре 40 °С и времени реакции 19 ч как при использовании одного ксенонита SD, так и при добавлении к нему указанных промоторов, дифенилолпропан не образуется. Неудача авторов, по-видимому, объясняется низкой температурой синтеза.

Более успешно³⁷ прошла реакция на смеси сильноокислотного катионита (дауэкс 50 × 4, амберлит IR-120, пермутит QH) и катионита с меркаптогруппами, в качестве которого использовали катионит, полученный по способу³⁴, или ионак X-S, полученный гомополимеризацией такого соединения:



При мольном соотношении фенола к ацетону 10 : 1 и 70 °С степень конверсии ацетона составила 65,4%.

В качестве катализатора использовали³⁸ также сильнокислотную ионообменную смолу, в которой 5—20% сульфогрупп нейтрализовано алкилтиоамином, например 2-этилтиоамином. Для активации ионообменную смолу в Н-форме смешивают с водой и к смеси добавляют гидрохлорид этилтиоамина (водный раствор). Во время добавления этилтиоамина и после этого в течение нескольких часов поддерживают температуру 85 °С. Для обезвоживания смолы через нее пропускают фенол, нагретый до 95—100 °С, после чего катализатор

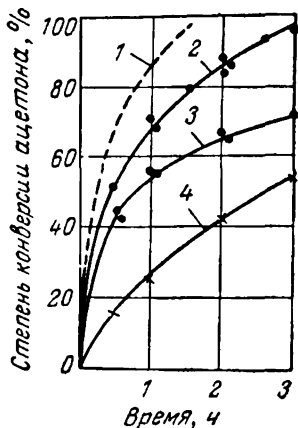


Рис. 25. Зависимость степени конверсии ацетона от времени контакта при использовании промоторов и без них (мольное соотношение фенол : ацетон = 5 : 1):
1, 2 — 1% этилмеркаптана (пунктир — при соотношении фенол : ацетон = 10 : 1); 3 — 1% тиогликолевой кислоты; 4 — без промотора.

готов к употреблению. При 70—80 °С и времени контакта 1,25 ч степень конверсии по ацетону составляла 72,7%; содержание дифенилолпропана в смеси 21,8%, содержание его орто-пара-изомера 5,4%. Катализатор может работать свыше 500 ч. Его регенерируют, промывая соляной кислотой и высушивая.

Авторами этой книги был разработан способ получения дифенилолпропана с использованием в качестве катализатора сульфокатионита. В реакционную смесь добавляли соединения, содержащие меркаптогруппу, например легколетучие алкилмеркаптаны. По этому способу в проточном реакторе достигается 100%-ная степень конверсии ацетона за короткое время и получается высококачественный продукт³⁹⁻⁴¹. На рис. 25 показано изменение степени конверсии ацетона в зависимости от времени контакта при использовании катионита КУ-2 с промоторами и без них. В присутствии этилмеркаптана при 75 °С, мольном соотношении фенола к ацетону 10 : 1 и времени контакта 1,5 ч достигается 100%-ная степень конверсии ацетона, а выход побочных продуктов снижается более чем в два раза.

В 1967 г. был опубликован патент⁴² на способ получения дифенилолпропана в присутствии ионообменной смолы с сульфо- и меркаптогруппами, которую готовят по способу³⁵ с добавлением в реакционную смесь этилмеркаптана (6 вес. % от количества ацетона). При мольном соотношении фенола к ацетону 10 : 1 и 83 °С степень конверсии ацетона составила 75%.

Создание катионитов, совмещающих функции катализатора и промотора, является интересным направлением. Однако, по-видимому, в настоящее время нельзя считать эту задачу решенной. При воспроизведении патентов по способам получения дифенилолпропана на катионитах, часть сульфогрупп которых этерифицирована тиоспиртами, или на катионитах, содержащих меркаптогруппы при бензольных ядрах, авторами этой книги не было замечено увеличения скорости реакции. В то же время процесс значительно интенсифицируется, если сильноокислотные ионообменные смолы использовать без предварительной обработки, но в сочетании с легколетучими алкилмеркаптанами, вводимыми в исходную смесь фенола и ацетона.

Влияние примесей, содержащихся в феноле, на качество дифенилолпропана. Как известно, фенол, получаемый кумольным способом, содержит целый ряд примесей (окись мезитила, изопропилбензол, α -метилстирол, ацетофенон, ацетол, ацетонин, диацетил и др.). При недостаточной степени очистки эти примеси остаются в феноле в небольшом количестве и он становится непригодным для целого ряда производств²⁹

Общепринятыми методами испытания фенола являются определение температуры кристаллизации, содержания летучих примесей и растворимости в воде. Однако для тех производств, где требуется высокая чистота исходного сырья, рекомендуется, кроме того, испытывать фенол в реакциях хлорирования²⁷ и сульфирования²⁸. Интенсивность появляющейся при этом окраски свидетельствует о наличии вышеуказанных примесей в большем или меньшем количестве.

При синтезе дифенилолпропана весьма нежелательно присутствие в феноле окиси мезитила и алкилзамещенных бензофуранов (2-метилбензофуран, 2,3-диметилбензофуран), которые трудно отделить от фенола ректификацией. На сильноокислотных катализаторах эти примеси реагируют с фенолом, образуя различные высококонденсированные соединения, придающие нежелательную окраску дифенилолпропану и ухудшающие его качество. Для производства дифенилолпропана на сильноокислотных катализаторах, в том числе и на ионообменных смолах, необходимо использовать фенол только высшего сорта.

Технологические схемы процесса

О промышленном получении дифенилолпропана на ионообменных смолах за рубежом литературных данных нет. В патентах⁴³⁻⁴⁸ фирмы Union Carbide описана схема получения дифенилолпропана на катионите, сульфогруппы которого частично этерифицированы (рис. 26).

Смесь фенола и ацетона, содержащая менее 0,2% воды, нагревается предварительно до температуры реакции 75 °С и проходит в реакторе 2 через слой ионообменной смолы дауэкс 50 × 5 сверху вниз. Смесь подают с такой скоростью, чтобы время контакта состав-

ляло 1 ч. Продукты и непрореагировавшие исходные компоненты поступают в концентратор 3, где отгоняется легкая фракция. В концентраторе поддерживают температуру 100—150 °С и такое остаточное давление, чтобы ацетон и вода отгонялись полностью, а фенол — только частично (например, при 140 °С необходимо поддерживать остаточное давление около 200 мм рт. ст.). Количество отгоняемого дистиллята составляет ~20% от поступающей в концентратор смеси. Дистиллят затем осушают.

С низа концентратора выводится смесь фенола, дифенилолпропана и побочных продуктов. Разделение этой смеси основано на кри-

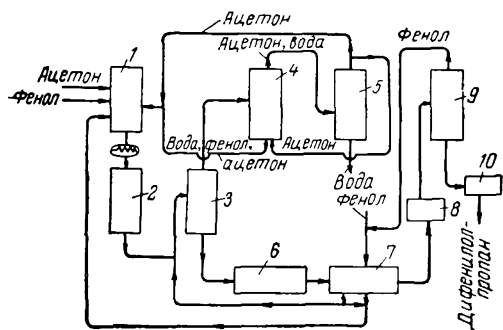


Рис. 26. Схема получения дифенилолпропана на ионитах:

1 — смеситель; 2 — реактор; 3 — концентратор; 4, 5 — ректификационные колонны; 6 — кристаллизатор; 7 — сепаратор-центрифуга; 8 — плавитель; 9 — испаритель; 10 — барабан.

сталлизации аддукта дифенилолпропана с фенолом при охлаждении (стр. 131). Кристаллизация проводится в аппарате 6 при охлаждении до 40—45 °С. Полученную суспензию кристаллов аддукта в жидком феноле сразу же передают на центрифугу 7, где также поддерживается температура 40—45 °С. Кристаллы отделяют от маточного раствора и промывают безводным фенолом. Промытые кристаллы еще раз отжимают на центрифуге, после чего в них оста-

ется 11% фенола и только 0,6% побочных продуктов. Вместе с побочными продуктами в маточный раствор переходит и часть дифенилолпропана (смесь маточного раствора и промывного фенола содержит 82,9% фенола, 5,1% дифенилолпропана и 12% побочных продуктов). Маточный раствор и часть промывного фенола возвращают в реактор, а оставшийся промывной фенол присоединяется к потоку, выходящему из реактора, и подается в концентратор.

Промытые кристаллы аддукта расплавляют в аппарате 8

при 130 °С и расплав поступает в испаритель 9, где фенол испаряется при условиях, обеспечивающих полную его отделения (остаточное давление 1—5 мм рт. ст., температура не выше 200 °С). Освобожденный от фенола продукт охлаждают и гранулируют на барабане 10, а фенол возвращают на стадию синтеза.

Легкая фракция (дистиллят из концентратора, содержащий 82,5% фенола, 12,5% ацетона и 5,0% воды) подвергается осушке по-

6,5 вес. % ацетона и 3,5 вес. % воды, осушается далее в колонне 5. С верха этой колонны выходит ацетон, содержащий менее 0,5% влаги, с низа выводится сточная вода, содержащая менее 1 ч. фенола на 1 млн. ч. воды. Часть ацетона возвращают в колонну 4, а остальное возвращают на синтез. Кубовый продукт из первой осушающей колонны, состоящий из 93,8% фенола, 5,6% ацетона и 0,6% воды, тоже возвращают на синтез.

В более позднем патенте⁴⁹ предлагается маточный раствор сначала подвергать обработке в отдельном аппарате, заполненном ионообменной смолой, для частичного превращения побочных продуктов

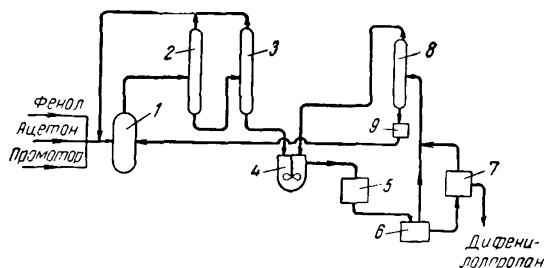


Рис. 27. Технологическая схема опытно-промышленной установки для дифенилолпропана на сульфокатионите (СССР):

1 — реактор; 2, 3 — ректификационные колонны; 4 — аппарат для растворения дифенилолпропана; 5 — кристаллизатор; 6 — центрифуга; 7 — аппарат для осушки дифенилолпропана; 8 — колонна для регенерации растворителя; 9 — аппарат для обработки побочных продуктов.

в дифенилолпропан (стр. 176) и только после этого возвращать на синтез. При выбранных условиях процесса степень конверсии ацетона составляет 50% за проход.

В способе производства дифенилолпропана на ионообменных смолах, применяемом в СССР, используется следующая технологическая схема²⁰ (рис. 27). Исходные реагенты и промотор подают в реактор 1, заполненный ионитом. Реакционную смесь разделяют затем ректификацией. Вначале в колонне 2 отгоняется легкая фракция (ацетон, вода, промотор и часть фенола). Эта смесь обезвоживается на ректификационных колоннах (на схеме не показаны) и исходные компоненты возвращаются на синтез. Смесь дифенилолпропана, побочных продуктов и фенола, оставшаяся после отгонки легкой фракции, подается в вакуумную колонну 3. Фенол там отгоняется, а дифенилолпропан-сырец отделяют от побочных продуктов перекристаллизацией из органического растворителя в аппаратах 4 и 5. Отфильтрованный продукт сушат и гранулируют. Из маточного раствора растворитель регенерируется в колонне 8. Кубовый остаток (побочные продукты) после предварительной об-

работки в аппарате 9 можно добавлять к смеси фенола с ацетоном, подаваемой на синтез.

Получаемый продукт отличается хорошим качеством и может быть использован в производстве эпоксидных полимеров и поликарбонатов, где требования к качеству сырья особенно высоки, а также в других областях.

Разработанный способ получения дифенилолпропана обладает всеми преимуществами, которые появляются при использовании ионитов. Вследствие того что иониты являются твердыми веществами, не растворимыми в реакционной массе, отпадает проблема отделения катализатора от непрореагировавших компонентов и продуктов реакции. Иониты можно использовать без регенерации в течение длительного времени (более 3500 ч), в то время как кислоты после однократного использования необходимо регенерировать.

При использовании ионитов не требуется дорогостоящее кислотостойкое оборудование. Отсутствие кислотных коррозионных сред значительно улучшает условия труда и делает процесс более безопасным. По сравнению с другими известными способами получения дифенилолпропана на ионообменных смолах способ СССР отличается высокой эффективностью и позволяет получать 100%-ную степень конверсии ацетона при высокой производительности катализатора. Технологическая схема производства чрезвычайно проста и синтез можно легко осуществить непрерывным способом. Высокая производительность катализатора позволяет проводить процесс [в небольших по объему реакторах. Процесс легко автоматизируется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
2. Гельферих Ф., Иониты. Основы ионного обмена, Издательский центр, 1962.
3. Треймийон Б., Разделение на ионообменных смолах, Изд. «Мир», 1967.
4. Чаплиц Д. Н., Самохвалова К. Д. и др., Хим. пром. № 10, 734 (1966); Хим. пром. № 9, 658 (1968), Хим. пром. № 5, 334 (1966).
5. Полянский Н. Г., Усп. хим., 31, вып. 9, 1046 (1962).
6. Salmon C., Kressman T. R., Ion exchanger in organic and biochemistry, New York, 1957.
7. Исагулянц В. И., в сб. «Труды МИНХ и ГП им. И. М. Губкина», № 28, 68 (1960).
8. Исагулянц В. И., Хим. пром., № 2, 84 (1958).
9. Паниди Е. В., ЖПХ, 34, 1849 (1961).
10. Исагулянц В. И., в сб. «Труды МИНХ и ГП им. И. М. Губкина», № 24, 286 (1959).
11. Исагулянц В. И., Фаворская Н. А., в сб. «Труды МИНХ и ГП им. И. М. Губкина», № 28, 56 (1960).
12. Исагулянц В. И., Бриль Н. Е. в сб. «Труды МИНХ и ГП им. И. М. Губкина», № 2, 157 (1960).
13. Исагулянц В. И., Славская Н. А., ЖПХ, 33, 953 (1960).
14. Исагулянц В. И., Фаворская Н. А., Тишкова В. Н., ЖПХ, 34, 693 (1961).

5. Меняйло А. Т., Клименко М. Я., Верховская З. Н., авт. свид. СССР 122746, 1958 г.; Бюлл. изобр., № 19 (1959).
16. Клименко М. Я., Меняйло А. Т., Верховская З. Н., авт. свид. СССР 150109, 1961 г.; Бюлл. изобр., № 18 (1962).
17. Соболев В. М., Меняйло А. Т. и др., авт. свид. СССР 191507, 1963 г.; Бюлл. изобр., № 4 (1967).
18. Меняйло А. Т., Клименко М. Я. и др., Хим. пром., № 7, 544 (1960).
19. Верховская З. Н., Выставкина Л. Б., Клименко М. Я., Хим. пром., № 3, 10 (1965).
20. Верховская З. Н., Клименко М. Я. и др., Хим. пром., № 7, 10 (1968).
21. Union Carbide, англ. пат. 849965, 1960 г.; С. А., 55, 19869п (1961).
22. Union Carbide, фр. пат. 1218070, 1960 г.
23. Union Carbide, заявка ФРГ 1242237, 1967 г.; С. А., 68, 59282а (1968).
24. Union Carbide, акц. заявка Индии 66180, 1958 г.
25. Ciba Societe Anonime, бельг. пат. 602741.
26. Union Carbide, пат. США 3049568, 1962 г.; С. А., 57, 16490 (1962).
27. Distillers, голл. заявка 268410, 1961 г.
28. Гуляева Г. В., Клевцова М. И., Хим. пром., № 2, 73 (1969).
29. Меняйло А. Т., Покровская И. Е., Хим. пром., № 2 (1970).
30. Union Carbide, пат. ФРГ 1178078, 1964 г.
31. Union Carbide, фр. пат. 1237656, 1960 г.
32. Union Carbide, англ. пат. 883391, 1961 г.; С. А., 56, 14169 (1961).
33. Union Carbide, яп. пат. 981, 1962 г.
34. Union Carbide, пат. США 3153001, 1962 г.; С. А., 62, 7685 (1965).
35. Hercules Powder, пат. США 3172916, 1960 г.; С. А., 62, 13090 (1965).
36. Рабек Т. И., Сикорский Р. Т., Polimery, 2, № 6, 248 (1966); С. А., 66, 2866е (1967).
37. Union Carbide, фр. пат. 1513874, 1968 г.
38. Dow Chemical, пат. США 3394089, 1968 г.; С. А., 69, 70328 (1968).
39. Верховская З. Н., Клименко М. Я., Выставкина Л. Б., авт. свид. СССР 147591, 1961 г.; Бюлл. изобр., № 11, (1962).
40. Верховская З. Н., Клименко М. Я. и др. авт. свид. СССР 178825, 1962 г.; Бюлл. изобр., № 4 (1966); фр. пат. 1373796, 1964 г.; канад. пат. 734972, 1966 г.; итал. пат. 698140, 1965.
41. Верховская З. Н., Доклад на международной выставке «Химия», Москва, 1965 г.
42. Рум. пат. 49138, 1967 г.; РЖХим, 16Н196П (1969).
43. Union Carbide, пат. США 3049569, 1962 г.
44. Union Carbide, фр. пат. 1244533, 1960 г.
45. Union Carbide, пат. ФРГ 1186874, 1965 г.
46. Union Carbide, канад. пат. 725218, 1966 г.
47. Union Carbide, яп. пат. 14721, 1962 г.
48. Union Carbide, англ. пат. 937072, 1963 г.
49. Union Carbide, англ. пат. 1010824, 1965 г.

ОЧИСТКА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА И ПЕРЕРАБОТКА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

В дифенилолпропане, выделенном из реакционной массы описанными в гл. III—V способами, остается некоторое количество побочных продуктов. Присутствие же примесей строго ограничивается, в частности в дифенилолпропане, используемом для производства поликарбонатов.

Дело в том, что, например, монофункциональные вещества (фенол) действуют как прерыватели роста цепей и препятствуют образованию полимеров с высоким молекулярным весом. Особенно нежелательны три- и многофункциональные вещества (трис-фенолы и другие многоядерные фенолы) вследствие того, что они могут давать разветвленные цепи полимеров. Соединение Дианина, 2,4,4-триметил-2'-оксифлаван, 2,4,4-триметил-4'-оксифлаван и многие другие вещества, в том числе фенол, способствуют образованию окрашенных и плохо поддающихся обработке полимеров.

Присутствие примесей уменьшает стабильность дифенилолпропана; особенно неблагоприятно действует в этом отношении соединение Дианина.

Основными показателями качества дифенилолпропана, принятыми в США, Японии, Голландии, Франции и других странах, являются температура кристаллизации, содержание свободного фенола, железа, золы и летучих веществ, цвет расплава дифенилолпропана и цвет его раствора в этаноле определенной концентрации. Допускается содержание железа (по нормам разных стран) от 5 до 10 частей на 1 млн., температура кристаллизации может колебаться от 154 до 156 °C, цвет расплава — в интервале 30—120 единиц по шкале АРНА.

Сообщалось¹, что фирма Union Carbide (США) выпускает два сорта дифенилолпропана — бис-фенол А и бис-фенол НР (специальный сорт для производства поликарбонатов). Показатели для этих сортов такие:

	Бис-фенол А	Бис-фенол НР
Температура кристаллизации, °C .	155	156,5
Содержание фенола, %	—	До 0,1
Цвет ² 15%-ного раствора в этаноле по шкале АРНА .	60	40

В СССР по ГОСТ 12138—66 дифенилолпропан первого сорта должен быть белого цвета и иметь такие основные показатели:

Температура кристаллизации, °С	156
Содержание, %, не более	
железа	0,005
летучих веществ	0,5
Оптическая плотность раствора в ацетоне, не более	0,05

Получение дифенилолпропана с температурой кристаллизации 156 °С и выше и с малой оптической плотностью его растворов в спирте или ацетоне — задача нелегкая. Известно много способов очистки, однако поиски наиболее эффективных способов продолжают до сих пор. При очистке дифенилолпропана выделяются побочные продукты, выход которых неодинаков для разных способов производства и может достигать 100 кг на 1 т дифенилолпропана. Вследствие того что сырье (фенол и ацетон) является дорогим, экономичность производства в значительной мере определяется количеством побочных продуктов и возможностью их рационального использования.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА-СЫРЦА

Примеси весьма различны по своим химическим и физическим свойствам, поэтому очистка дифенилолпропана представляет известные трудности. Методы очистки дифенилолпропана-сырца можно разделить на следующие группы:

- 1) способы, основанные на свойстве дифенилолпропана образовывать кристаллические аддукты с различными веществами;
- 2) очистка путем щелочно-кислотного переосаждения дифенилолпропана-сырца;
- 3) экстракция примесей органическими растворителями;
- 4) перекристаллизация из растворителей;
- 5) очистка дистилляцией.

В ряде случаев для получения высококачественного продукта используют сочетание каких-либо двух методов, например дистилляции и экстракции и др. В настоящей главе рассмотрены первые четыре способа; очистка методом дистилляции описана в гл. IV (стр. 127).

Образование кристаллических аддуктов дифенилолпропана с различными веществами

Свойство дифенилолпропана образовывать аддукты с различными органическими и неорганическими веществами (фенол, изопропиловый спирт, аммиак) может быть использовано для очистки дифенилолпропана-сырца, выделенного из реакционной массы любым ме-

тодом. Об образовании аддукта дифенилолпропана с фенолом говорилось в гл. IV (стр. 131).

Дифенилолпропан можно очищать изопропиловым спиртом следующим образом⁴. Дифенилолпропан-сырец растворяют в изопропиловом спирте при 50—80 °С. Вследствие того что растворимость дифенилолпропана увеличивается с 32,5% при 25 °С до 67% при 80 °С, желательно проводить процесс при повышенных температурах для сокращения расхода растворителя. Кристаллизация аддукта происходит при понижении температуры до 25—50 °С или при упаривании смеси в вакууме, а также при совмещении этих операций. Образовавшуюся тестообразную массу центрифугируют и затем разрушают аддукт, нагревая его до 50—100 °С при атмосферном давлении или в вакууме (остаточное давление ~100 мм рт. ст.). Разрушать аддукт можно и при температуре ниже 50 °С, но в более глубоком вакууме, а также пропуская через смесь инертный газ. При диссоциации аддукта выделяется изопропиловый спирт, который тут же испаряется и после конденсации может быть возвращен в цикл. Выход очищенного продукта 75%.

Если для очистки используют аммиак⁵, то, прежде чем получить аддукт, дифенилолпропан нужно растворить в таком веществе, которое хорошо растворяет дифенилолпропан и плохо — аддукт (бензол, смесь лигроина и диизопропилового эфира и др.). Из-за относительно низкой температуры диссоциации аддукта аммиак пропускают в раствор при 0—30 °С и атмосферном давлении. Можно использовать и более высокие температуры, но при условии, что парциальное давление аммиака будет поддерживаться таким, при котором аддукт стабилен. Образующийся аддукт выделяется в виде белого осадка. Далее смесь охлаждают до 0 °С и кристаллы аддукта отделяют. После промывки аддукт разрушают, нагревая его до 60—70 °С при атмосферном давлении или выдерживая при комнатной температуре в вакууме (остаточное давление 100 мм рт. ст.). Диссоциацию аддукта можно осуществить также, добавляя к нему воду, разбавленные кислоты или другие вещества, имеющие сродство к аммиаку.

Подобным же способом проводится очистка дифенилолпропана путем образования его аддуктов с аминами (пиридином, 4-метилпиридином, диэтаноломином и др.)⁶.

Отмечается, что аддукты с аминами не только могут быть использованы для получения чистого дифенилолпропана и амина, но сами по себе являются ценными веществами, пригодными для синтеза фунгицидов и бактерицидов.

Для очистки дифенилолпропана можно использовать его аддукт с водой (3 моль воды на 1 моль дифенилолпропана)⁷. Этот аддукт на воздухе легко разрушается. Очистка заключается в следующем. Технический дифенилолпропан нагревают с водой до 90—100 °С в течение 50—60 мин и расслаивают смесь. Верхний слой (вода с частью растворенного в ней дифенилолпропана) отделяют от нижнего — расплавленного неочищенного дифенилолпропана. Из верхнего

слоя при охлаждении до 10—20 °С выделяют кристаллы аддукта, которые затем сушат при 70—100 °С. При сушке остается чистый дифенилолпропан (т. пл. 156—157 °С). К нижнему слою добавляют воду и все операции повторяют.

Преимущество этого способа состоит в том, что в отличие от использования органических растворителей, когда побочные продукты вместе с дифенилолпропаном переходят в раствор, в данном случае большая часть побочных продуктов остается нерастворенной вместе с частью дифенилолпропана на дне аппарата. Таким образом, кристаллизацию дифенилолпропана осуществляют из раствора, не содержащего побочные вещества, поэтому целевой продукт получается достаточно чистым.

Способ, однако, имеет весьма существенные недостатки, препятствующие его использованию. Вследствие низкой растворимости дифенилолпропана в воде приходится добавлять большой избыток воды (в 5—30 раз больше, чем дифенилолпропана). Кроме того, чтобы извлечь из сырья ~50% чистого дифенилолпропана, все перечисленные операции приходится повторять 4—5 раз, что значительно усложняет технологию процесса. Остающийся неочищенный дифенилолпропан-сырец можно, по-видимому, использовать только в тех синтезах, где к качеству сырья предъявляются невысокие требования.

Для дополнительной очистки дифенилолпропана, выделенного из реакционной массы в виде аддукта с фенолом, предложено^{8, 9} использовать его аддукты с крезолами. Для этого аддукт дифенилолпропан + фенол растворяют в смеси крезолов, состоящей в основном из мета- и пара-изомеров (75%), 11% о-крезола и 14% других гомологов фенола. Затем смесь охлаждают. Выделившиеся при этом кристаллы представляют собой аддукт дифенилолпропана с крезолами.

Охлаждение смеси можно вести до более низких температур (—10 °С), чем при кристаллизации аддукта дифенилолпропан + фенол, не опасаясь кристаллизации крезолов, и тем самым уменьшить количество аддукта, переходящего в маточный раствор. Для промывки кристаллов используют галогензамещенные углеводороды (например, четыреххлористый углерод) или воду, насыщенную крезолом.

Для растворения аддукта дифенилолпропан + фенол в смеси крезолов требуется одно- или двукратное количество этой смеси. Половину смеси можно заменить водой.

Способ очистки дифенилолпропана путем образования аддуктов с различными веществами отличается невысоким выходом продукта. Наибольший интерес представляет образование аддукта дифенилолпропана с фенолом. Этот аддукт можно выделять непосредственно из реакционной массы, если синтез вели при избытке фенола, и поэтому не требуется введение нового вещества. Вследствие хорошей растворимости побочных продуктов в феноле аддукт не содержит примесей.

Щелочно-кислотное переосаждение дифенилолпропана-сырца

Этот метод очистки основан на том, что дифенилолпропан хорошо растворяется в щелочах, образуя соответствующие металлические производные; некоторые побочные продукты, содержащиеся в дифенилолпропане, растворяются плохо и могут быть отделены от раствора фильтрованием, а другие растворяются лучше дифенилолпропана и остаются в растворе при его осаждении. Добавляя затем к раствору точно рассчитанное количество кислоты, можно выделить дифенилолпропан в чистом виде. В качестве щелочного агента используют гидроокиси и щелочных металлов, например NaOH.

Очень важен правильный выбор соотношения дифенилолпропана и гидроокиси щелочного металла (при избытке гидроокиси в ней частично растворяются примеси, что ухудшает качество готового продукта, при недостатке гидроокиси дифенилолпропан растворяется неполностью и теряется вместе с примесями при фильтровании). Соотношение это можно варьировать в пределах 0,8—3 моль гидроокиси на 1 моль дифенилолпропана^{10, 11}, однако оптимальной величиной является 1 2.

Гидроокись используют в виде 2,5—4%-ного раствора^{10, 12}. Выбор именно такой концентрации обусловлен несколькими причинами. Более концентрированные растворы (8—10%-ные) значительно хуже растворяют дифенилолпропан; они нестабильны на воздухе — становятся непрозрачными и постепенно теряют текучесть. Использование 2,5—4%-ной щелочи благоприятно сказывается и на стадии осаждения дифенилолпропана. При осаждении его из концентрированных растворов масса становится густой и плохо нейтрализуется, особенно если в качестве кислотного агента используют газ (двуокись углерода), так как барботирование его затрудняется.

Для увеличения полноты и скорости растворения дифенилолпропана рекомендуется повышать температуру, но не более чем до 60 °C во избежание потемнения продукта. Чтобы предотвратить вредное окислительное действие воздуха, процесс проводят в атмосфере инертного газа или в восстановительной среде, для чего в щелочной раствор добавляют гидросульфиты, сульфиты, метабисульфиты или дитиониты щелочных металлов^{13, 14, 16}.

Дифенилолпропан, полученный кислотными способами, кроме побочных продуктов может содержать соли Fe и Pb; присутствие последних недопустимо при использовании дифенилолпропана в ряде производств. Для их удаления предложено¹⁰ в щелочной раствор дифенилолпропана добавлять гидроокись марганца, способную связывать указанные соли. Полученный осадок солей отделяют на фильтре.

Для нейтрализации профильтрованного щелочного раствора, содержащего дифенилолпропан, могут быть использованы сильные минеральные кислоты (серная, соляная), двуокись углерода и др.

По мнению некоторых авторов¹², наиболее целесообразно применять двуокись углерода. Образующийся при этом карбонат натрия (в противоположность сульфату и хлориду натрия) не оказывает высаливающего действия на динатриевые производные дифенилолпропана, вследствие чего происходит более полное их разложение. При использовании двуокиси углерода процесс ведут так. После полного растворения дифенилолпропана в щелочи раствор выдерживают 1 ч при 20—25 °С для обеспечения полноты реакции образования динатриевых производных дифенилолпропана, фильтруют от нерастворимых примесей и барботируют через фильтр двуокись углерода до полной нейтрализации щелочи. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают холодной водой до нейтральной реакции. Выход очищенного продукта составляет 92% в расчете на загруженный дифенилолпропан.

В качестве кислотного осадителя можно использовать также сернистый ангидрид или хлористый водород¹⁷. Преимуществом сернистого ангидрида является то, что он не только выполняет функции осадителя, но и сам создает восстановительную среду; если же применяется хлористый водород, то вместе с ним приходится вводить восстановители — гидроксиламин или его соли. Обработка щелочного раствора осадителем проводится до pH среды 5—7. Осаждаемый дифенилолпропан промывают водой и сушат. Выход продукта 95—96% (т. пл. 154—155 °С).

В отличие от описанного способа щелочно-кислотного переосаждения, когда дифенилолпропан растворяется в растворе гидроокиси щелочного металла и осаждается затем кислотой, известен способ, по которому из щелочи добавлением солей осаждают производное дифенилолпропана и отделяют его фильтрованием^{19, 20}. Этот процесс основан на понижении растворимости динатриевых производных дифенилолпропана в растворах щелочей при добавлении растворимых солей сильных минеральных кислот (NaCl), как отмечалось выше. Осажденное таким образом динатриевое производное отфильтровывают²⁰, промывают насыщенным раствором NaCl и растворяют в воде (в четырехкратном количестве), после чего добавляют кислотный осадитель для выделения свободного дифенилолпропана. Концентрация используемой щелочи обычно составляет 20%; весовое соотношение дифенилолпропана и раствора гидроокиси натрия равно 1 : 4. При таком способе очистки продукт получается окрашенным и для его обесцвечивания водный раствор производного дифенилолпропана обрабатывают активированным углем.

Способы очистки дифенилолпропана методом щелочно-кислотного переосаждения отличаются достаточно высоким выходом продукта и сравнительно несложной технологией. К их недостаткам относится расходование едкого натра и сжиженной двуокиси углерода, а также образование отходов в виде разбавленных содовых растворов. Однако основной причиной, препятствующей внедрению этого метода в промышленность, является недостаточная чистота получаемого продукта. Этим методом трудно, например, отделить

изомеры дифенилолпропана, которые содержатся в сырце в значительном количестве и ухудшают качество товарного продукта. Для повышения качества получаемого продукта метод щелочно-кислотного переосаждения можно скомбинировать с предварительной очисткой дифенилолпропана путем экстракции примесей ароматическими или алифатическими углеводородами¹⁸.

Экстракция примесей органическими растворителями

При выборе экстрагента для очистки дифенилолпропана необходимо учитывать, что он должен обладать следующими свойствами: хорошо растворять примеси и плохо — дифенилолпропан; иметь низкую температуру кипения, что позволит осушать дифенилолпропан при низкой температуре (это особенно важно ввиду невысокой термостойкости дифенилолпропана); быть доступным и недорогим. Кислородсодержащие растворители (этанол, ацетон, уксусная кислота и др.) непригодны для этой цели вследствие высокой растворимости в них дифенилолпропана. Наиболее подходящими растворителями являются парафиновые углеводороды (гептан)²¹⁻²³, низкокипящие хлорзамещенные алифатические углеводороды (хлористый метилен, дихлорэтилен)²³⁻³¹, ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол)²⁵⁻²⁷ и их хлорпроизводные, а также ароматические углеводороды с добавкой фенола или крезола³²⁻³⁴.

Выбор температуры экстракции зависит от растворимости побочных продуктов и дифенилолпропана в данном растворителе: при более высоких температурах повышается растворимость побочных продуктов и, следовательно, возрастает чистота дифенилолпропана, но увеличиваются его потери с растворителем и соответственно уменьшается выход продукта. В описанных методах²³⁻³⁴ температура меняется от 100 до —5 °С. Эффективность и параметры очистки дифенилолпропана некоторыми растворителями и температурные условия можно проиллюстрировать следующими примерами.

Экстракции жидкими парафиновыми углеводородами^{21, 22} подвергали дифенилолпропан, полученный конденсацией фенола с ацетоном (мольное соотношение 5,5 : 1 и 10 : 1) в присутствии хлористого водорода и этилмеркаптана при 22—52 °С и времени контакта 30 мин. Дифенилолпропан-сырец имел т. пл. от 148 до 153 °С и содержал 85—95% целевого вещества. Гептан, предварительно нагретый до 100 °С, профильтровывали через слой дифенилолпропана в течение 2—6 ч. Растворитель, покидающий слой, отгоняли и гептан возвращали в аппарат. Очищенный и высушенный дифенилолпропан имел т. пл. 155,8—156,3 °С и содержал 98—99% основного вещества.

В кубовом остатке после отгонки гептана содержалось 3—5,5% побочных продуктов, 1,8—2,8% дифенилолпропана и 0,5—2,2% фенола (в расчете на загруженный дифенилолпропан).

Приведем также результаты опытов, в которых сравнивалась эффективность нормальных парафинов, хлорпарафинов и аромати-

ческих углеводородов как экстрагентов²³. Очистке подвергали дифенилолпропан-сырец, полученный конденсацией фенола с ацетоном в присутствии HCl с последующим отделением низкокипящих примесей дистилляцией. В качестве экстрагентов использовали *n*-гептан (при 70 °C), хлористый метилен (при 25 °C) и бензол (при 25 °C). Весовое соотношение дифенилолпропан экстрагент = 1 2. Об изменении температуры плавления и светопропускания продукта можно судить по следующим данным:

	Т. пл., °C	Светопропускание. %
Дифенилолпропан-сырец	153,9	28
После экстракции		
<i>n</i> -гептаном	155,4	38
хлористым метиленом	156,0	64,8
бензолом	155,8	61,0

По данным авторов²³, эффективность хлорированных углеводородов выше, чем парафинов, несмотря на то, что температура при использовании хлорпроизводных была значительно ниже. К сожалению, выход продукта не указан.

В работах³²⁻³⁴ для очистки дифенилолпропана использовали хлорированные углеводороды (алифатические и ароматические) или ароматические углеводороды с добавкой фенола или крезола. Дифенилолпропан получали конденсацией фенола с ацетоном (мольное соотношение от 3,72 1 до 6 1) в присутствии 73%-ной H₂SO₄ или 35%-ной соляной кислоты с добавкой 1% тиогликолевой кислоты (в расчете на ацетон) при 45—55 °C в течение 18 ч. Отфильтрованный дифенилолпропан-сырец промывали ледяной водой и заливали одним из указанных растворителей, содержащим 3—30 вес. % фенола или крезола. Затем смесь охлаждали до минус 5—8 °C и растворитель профильтровывали через дифенилолпропан, пока продукт не становился бесцветным. После отмывки и осушки дифенилолпропан имел т. пл. 158—159 °C. Растворитель очищали и вновь возвращали в процесс.

Сообщалось⁸³ о получении дифенилолпропана с высокой температурой кристаллизации (157 °C; до очистки эта величина была равна 156,1 °C), когда примеси экстрагировали смесью 2,2,4-триметилпентана (25—75%) с бензолом (или толуолом, ксилолом).

Процесс очистки экстракцией основан на явлениях диффузии и поэтому его эффективность зависит от размера гранул очищаемого продукта. Более того, показано^{23, 25}, что при одинаковых размерах гранул эффективность экстракции зависит от характера кристаллов. Авторы работ^{23, 25} описали интересные опыты. Проведя синтез дифенилолпропана в присутствии HCl и отделив непрореагировавшие компоненты дистилляцией, они кристаллизовали расплавленный дифенилолпропан-сырец двумя путями: быстрым охлаждением на барабане и медленным охлаждением естественным путем, для чего расплавленный дифенилолпропан выливали на стеклянный поднос тонким слоем. В последнем случае застывший дифенилолпропан

разламывали на куски и дробили. Гранулированный и размельченный дифенилолпропан (т. пл. 153,9 °С, светопропускание 28%) просеивали через одно и то же сито 1,65 мм. Оба образца были затем подвергнуты экстракции хлористым метиленом при 25 °С. После очистки температура плавления гранулированного образца повысилась до 155,8 °С, а светопропускание — до 61%, в то время как у второго, полученного естественной кристаллизацией, температура плавления возросла еще больше — до 156,5 °С, а светопропускание оказалось равным 60,8%.

Авторы объясняют это явление тем, что при медленной (естественной) кристаллизации дифенилолпропана примеси скапливаются в менее многочисленных, но в более крупных каналах между кристаллами, чем в случае быстрой кристаллизации. В такие каналы растворитель проникает свободнее и полнее выводит оттуда примеси.

В целях получения дифенилолпропана высокого качества рекомендуется^{22, 25} комбинация двух способов очистки — дистилляции и экстракции. Показано, что если дифенилолпропан-сырец (т. пл. 153,9 °С), полученный в присутствии HCl, после отделения низкокипящих компонентов перегнать при остаточном давлении 1 мм рт. ст., его температура плавления повышается до 155,1 °С а относительное светопропускание составляет 39%. Если же этот перегнанный дифенилолпропан экстрагировать далее хлористым метиленом, его температура плавления повышается до 156,5 °С, а относительное светопропускание — до 77,6%. Поэтому перед экстракцией дифенилолпропан-сырец рекомендуется перегонять.

Для очистки дифенилолпропана экстракцией можно использовать аппараты с перемешивающими устройствами или аппараты, которых растворитель пропускают через стационарный слой грану. дифенилолпропана. И использованный растворитель обычно регенируют отгонкой и возвращают на экстракцию, а кубовый остаток (побочные продукты синтеза) перерабатывают методами, описанным ниже (стр. 176). Способ очистки дифенилолпропана экстракцией отличается простотой технологии и невысокой температурой процесса. Известную трудность представляет получение прочных, не размельчающихся при экстракции гранул дифенилолпропана, загружаемых в аппарат.

Перекристаллизация дифенилолпропана-сырца из растворителей

Метод очистки дифенилолпропана перекристаллизацией из растворителей применяется очень давно. Для этой цели использовали толуол, хлорбензол, уксусную кислоту и др.³⁶⁻⁴⁰ При выборе растворителя необходимо учитывать следующие требования. Растворитель должен быть низкокипящим, так как высококипящие вещества остаются в продукте и загрязняют его. Кроме того, если для выделения растворителя необходима высокая температура, это может привести к разложению дифенилолпропана. Растворитель должен

хорошо растворять дифенилолпропан при высоких температурах и плохо — при низких. Это позволяет обходиться минимальными объемами растворителя и снизить потери дифенилолпропана с маточным раствором, отделяемым от кристаллов продукта. И, наконец, растворитель должен хорошо растворять побочные продукты как при высоких, так и при низких температурах, иначе отделить примеси от дифенилолпропана невозможно.

В табл. 16 приводятся данные разных авторов по растворимости дифенилолпропана и побочных продуктов в органических растворителях при температуре их кипения и при комнатной температуре.

Таблица 16. Растворимость дифенилолпропана и побочных продуктов в органических растворителях

Растворитель	Т. кип., °C	Растворимость, вес. %			Литература
		дифенилолпропана		побочных продуктов при 18 °C	
		при 18 °C	при т. кип.		
<i>n</i> -Гептан	98	0,01	—	0,2	23
Циклогексан	81	0,02	—	0,02	23
Бензол	82	0,61	—	33,0	23
		0,90	7—8	—	42
Толуол	110	—	9,8	—	43
		0,30	—	40,0	23
Ксилол	140	—	14,0	—	43
		0,16	—	47,0	23
Хлористый метилен	42	0,25	—	—	41
		0,86	—	40,0	23
		1,50	5,0—6,0	—	42
Хлороформ	61	—	3,6	—	43
		1,10	3—4	—	42
Четыреххлористый углерод	77	0,04	—	0,7	23
		0,05	0,8—1,0	—	42
Дихлорэтан	85	3,50	17—18	—	42
Дихлорэтилен	83	0,93	—	30	23
Трихлорэтилен	187	0,08	—	46	23
		0,20	2,0—3,0	—	42
Хлорбензол	132	—	4,0	—	43
		0,12	—	33	23
Метилловый спирт	64,7	0,99	48,2	—	41
		67,1	—	—	41
Этиловый спирт	78	60,00	—	43,0	23
Изопропиловый спирт	82,5	32,40	—	—	41
<i>n</i> -Бутиловый спирт	117,8	77,50	—	—	41
Ацетон	56	52,00	—	55,0	23
Уксусная кислота	118	17,70	—	40,0	23
Диэтиловый эфир	34	56,00	—	56,0	23

Примечание. Прочерки означают отсутствие данных.

Как следует из таблицы, спирты, ацетон, диэтиловый эфир и уксусную кислоту нельзя использовать для кристаллизации вследствие высокой растворимости в них дифенилолпропана при комнатной температуре. Их применение возможно только в том случае, если перед

растворением или кристаллизацией добавлять воду, снижающую растворимость дифенилолпропана в них.

Непригодны для перекристаллизации *n*-гептан и циклогексан вследствие низкой растворимости побочных продуктов в них. Можно использовать хлороформ, хлористый метилен, дихлор- и трихлорэтилен, однако из-за низкой растворимости дифенилолпропана в этих растворителях при температуре их кипения требуются чрезвычайно большие объемы растворителя. Наиболее подходящими являются толуол, дихлорэтан, хлорбензол.

Предложено^{44, 45} использовать для перекристаллизации смесь неполярного и полярного растворителей. В качестве неполярного компонента можно применять бензол и его гомологи (например, ксилол) в количестве 85—95% от массы смеси. Подходящими для этой цели полярными компонентами являются одноатомные спирты $C_1—C_5$ или их эфиры (этанол, пропанол, бутанол, бутилацетат), а также алифатические и циклоалифатические кетоны (ацетон, циклогексанон). Благодаря тому что растворимость дифенилолпропана в этих полярных растворителях высока, необходимое количество неполярного растворителя значительно снижается. Смесь растворителей и дифенилолпропан берут в соотношении 1 : 1. Перекристаллизацией из этих смесей можно получать дифенилолпропан с т. пл. 154—157 °С, но выход продукта при этом невысок и составляет всего 70—74%. Маточный раствор рекомендуется использовать для перекристаллизации следующей порции дифенилолпропана; в этом случае выход повышается до 88—93%. После вторичного использования маточный раствор следует регенерировать дистилляцией; выделенные растворители можно возвращать на перекристаллизацию.

Для очистки дифенилолпропана можно использовать несмешивающиеся с водой органические растворители с добавкой воды. Особенно этот метод удобен и эффективен для очистки дифенилолпропана, получаемого конденсацией фенола с ацетоном в присутствии кислот. В этом случае, как было показано в гл. III (стр. 112), разделение слоев (органического и водного) облегчает очистку дифенилолпропана, так как остатки кислоты удаляются с водным слоем. Говоря о преимуществах добавления воды в органический растворитель, следует также отметить, что вода снижает температуру кипения растворителя. Это обстоятельство является весьма важным вследствие малой термостабильности дифенилолпропана. Кроме того, добавление воды позволяет значительно сократить объем растворителя вследствие повышения растворимости дифенилолпропана.

Подходящими для этой цели растворителями являются⁴⁶ только те вещества (хлорбензол, толуол), азеотропные смеси которых с водой имеют более высокую температуру кипения, чем температура растворения дифенилолпропана в смеси. Соотношение между таким растворителем, дифенилолпропаном и водой может изменяться в очень широких пределах. Для очистки дифенилолпропана, полученного кислотными способами, количество воды обычно превышает количество органического растворителя.

Имеются способы, в которых для перекристаллизации дифенилолпропана в качестве растворителя предлагается вода. Как известно, дифенилолпропан очень плохо растворяется в ней даже при температуре кипения ($\sim 1\%$). Растворимость дифенилолпропана в воде можно повысить добавлением спиртов или ацетона, но при этом увеличиваются потери дифенилолпропана с маточным раствором. Растворимость дифенилолпропана в кипящей воде значительно увеличивается также при добавлении очень небольшого количества щелочи¹⁴. Так, если к 1,3 вес. ч. дифенилолпропана добавить 1,3 вес. ч. воды и нагреть до кипения, то для полного растворения дифенилолпропана необходимо добавить всего лишь 0,02 вес. ч. гидроокиси натрия (50%-ный раствор). При охлаждении до комнатной температуры дифенилолпропан кристаллизуется с выходом 96%. При увеличении количества воды и соответственно щелочи выход дифенилолпропана снижается, но несколько улучшается его качество.

При растворении дифенилолпропана и проведении других операций необходимо соблюдать меры предосторожности, указанные для метода щелочно-кислотного переосаждения (стр. 164), т. е. осуществлять процесс в атмосфере азота или с добавлением восстановителей (сульфитов и дитионитов щелочных металлов и др.). После кристаллизации дифенилолпропан надо хорошо промыть — сначала водой, затем 0,01%-ной соляной кислотой и, наконец, еще раз водой для удаления следов кислоты. Промывку соляной кислотой также проводят в среде инертного газа.

По способу¹⁵ для перекристаллизации дифенилолпропана также используется вода. Дифенилолпропан смешивают с водой (на 1 вес. ч. 0,5—2 вес. ч. воды) и смесь нагревают до 97—100 °С. При этом, в отличие от вышеописанного способа, происходит не растворение дифенилолпропана, а его расплавление с образованием двух фаз: органической и водной. Далее смесь медленно охлаждают до 80—85 °С, а затем быстро — до 40 °С. Выпавшие кристаллы дифенилолпропана отфильтровывают, промывают водой, а затем растворителем (хлороформом или другим) для удаления побочных продуктов. Растворитель из дифенилолпропана отмывают водой. Высушенный продукт имеет т. пл. 156,3 °С. Для получения бесцветного продукта рекомендуется вести кристаллизацию дифенилолпропана из воды, имеющей рН от 1 до 6. С этой целью в воду можно добавлять кислоты (уксусную, соляную, щавелевую, лимонную).

Для повышения экономичности процесса очень важно изыскать способы уменьшения расхода органического растворителя. Одним из методов является растворение дифенилолпропана при более высоких температурах, чем т. кип. растворителя при атмосферном давлении^{43, 47-49}. В этом случае процесс проводят под давлением. Зависимость растворимости дифенилолпропана в некоторых растворителях от температуры показана на рис. 28. Из этих данных следует, что проведение процесса при температурах, превышающих температуру кипения растворителя, позволяет уменьшить расход некото-

рых растворителей (хлористого метилена, трихлорэтилена, бензола и др.) в несколько раз и может сделать экономичной перекристаллизацию даже из таких веществ, в которых дифенилолпропан при атмосферном давлении растворяется очень мало.

Метод перекристаллизации под давлением⁴³ хорошо сочетается с предварительной очисткой дифенилолпропана дистилляцией. Перегретый дифенилолпропан, имеющий температуру 165 °С, смешивают с подогретым растворителем при соответствующем давлении

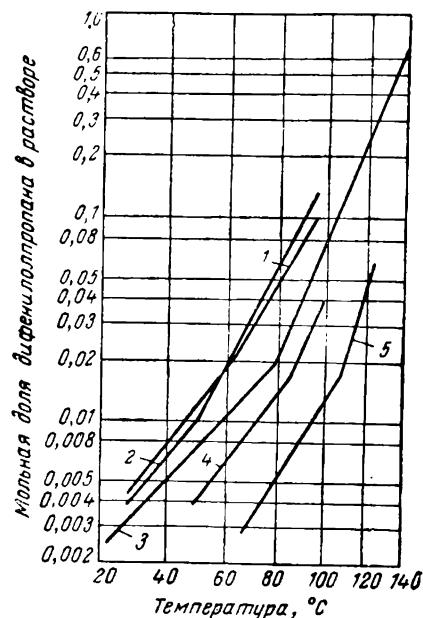


Рис. 28. Зависимость растворимости дифенилолпропана в некоторых растворителях от температуры:

1 — в дихлорэтилене; 2 — в хлористом метиле; 3 — в бензоле; 4 — в толуоле; 5 — в трихлорэтилене.

и раствор охлаждают до комнатной температуры при перемешивании. Выпавшие кристаллы дифенилолпропана отделяют центрифугированием и сушат. Охлаждать раствор можно за счет испарения части растворителя при снижении давления до атмосферного. Для этого раствор дифенилолпропана под давлением непрерывно инжектируют в аппарат, заполненный кристаллами дифенилолпропана и растворителя и соединенный с атмосферой через конденсатор. В этом аппарате за счет снижения давления часть растворителя испаряется, что приводит к понижению температуры до т. кип. растворителя при 1 ат и к кристаллизации дифенилолпропана. Смесь кристаллов и растворителя в следующем аппарате охлаждают до комнатной температуры холодной водой. Очищенный таким способом дифенилолпропан имеет т. пл. 156,7—156,9 °С.

Сочетание методов дистилляции и перекристаллизации из растворителя возможно и в том случае, если растворение дифенилолпропана проводится при атмосферном давлении. Одним из вариантов этого способа является следующий⁵⁰

Расплавленный дифенилолпропан после перегонки при 220 °С в вакууме (остаточное давление 2 мм рт. ст.) током азота при 160 °С вводят в растворитель (хлорированные углеводороды, например дихлорэтан) при сильном перемешивании. Выделяющееся тепло отводится за счет испарения части растворителя; пары конденсируются в обратном холодильнике. После того как весь дифенилолпропан

загрузили, смесь охлаждают до 20 °С. Впавшие кристаллы отделяют, промывают дихлорэтаном и сушат. Выход 92% от теоретического. Продукт имеет т. пл. 156—157 °С.

Метод очистки дифенилолпропана перекристаллизацией широко распространен в промышленности, однако относительно аппаратного оформления процесса литературные сведения весьма ограничены. Растворение дифенилолпропана — простая операция, она обычно осуществляется в аппаратах с мешалками, рубашками для обогрева и конденсаторами. Следующая стадия — процесс кристаллизации — может быть оформлена различными способами.

В гл. III (стр. 118) описана кристаллизация дифенилолпропана из растворителя в эмалированном аппарате с рубашкой для охлаждения и мешалкой. К сказанному следует добавить, что лопасти мешалки могут быть снабжены скребками или металлическими щетками, чтобы воспрепятствовать оседанию кристаллов на стенках аппаратов и связанному с этим ухудшению теплопередачи. Охлаждающую воду или рассол можно пропускать через змеевик, помещенный внутри аппарата.

Чтобы сделать метод непрерывным, предложено несколько аппаратов соединять последовательно и передавать суспензию из одного аппарата в другой, причем в каждом аппарате поддерживается определенный режим и обеспечивается заданное время пребывания смеси⁵². Соотношение объемов ступеней 1 : 2 : 6 : 3. Температура в первой ступени поддерживается 53—55 °С, во второй 44—45 °С, в третьей $42,2 \pm 0,2$ °С, в четвертой ступени 30 °С. Скорость охлаждения в последней ступени кристаллизации составляла 24—25 °С в час. В первом аппарате суспензия охлаждается, во втором образуются первые зародыши кристаллов, в третьем происходит выделение кристаллов с одновременным охлаждением. Авторы рекомендуют на последней ступени строго контролировать температуру — поддерживать ее ниже температуры зарождения кристаллов, но не более чем на 2 °С. Такой способ позволяет получить кристаллы длиной 500—1500 мк и толщиной 50—120 мк и провести кристаллизацию за короткое время.

Для кристаллизации дифенилолпропана запатентованы циркуляционные аппараты непрерывного действия, в которых получают крупные и однородные по величине кристаллы⁵⁴. Размер кристаллов существенно влияет на чистоту получаемого продукта. Крупные и однородные по величине кристаллы обычно чище мелких, так как с них хорошо смывается маточный раствор в центрифуге. Исключение составляют очень крупные кристаллы (более 2—5 мм), образующие друзы; внутри друз находится маточный раствор с примесями, загрязняющими продукт. Необходимость выращивания крупных кристаллов вызывается и тем, что очень мелкие кристаллы трудно поддаются фильтрованию и центрифугированию. Большое значение имеет и форма кристаллов, которая изменяется в зависимости от условий их образования.

Процесс кристаллизации можно разделить на две стадии: образо-

вание ядер — центров кристаллизации вследствие нарушения фазового равновесия и рост образовавшихся ядер в растворе. Большое число ядер образуется при быстром охлаждении, сильном перемешивании и высокой температуре. В этом случае получают мелкие кристаллы со слабо развитыми гранями. Образованию более крупных полногранных кристаллов способствует наличие в растворе небольшого числа центров кристаллизации. Можно создать условия, при которых скорость роста кристаллов будет наибольшей, а скорость возникновения центров кристаллизации — наименьшей.

Известны непрерывно действующие кристаллизаторы циркуляционного типа двух видов — с циркулирующим раствором и с циркулирующей суспензией. В первых аппаратах⁵³ в одной части аппарата (холодильнике) раствор пересыщается, а в другой происходит собственно кристаллизация. С помощью насоса суспензия непрерывно циркулирует в замкнутом контуре холодильника — кристаллизатор; при этом в кристаллизаторе создается восходящий поток, который поддерживает кристаллы во взвешенном состоянии. Раствор с наибольшим пересыщением соприкасается вначале с кристаллами, находящимися в нижней части взвешенного слоя, поэтому именно в этой части аппарата происходит наибольший рост кристаллов. Таким образом осуществляется распределение кристаллов по величине на разной высоте аппарата. Раствор, выходящий с верха аппарата, практически свободен от кристаллов и поступает в холодильник. Крупные кристаллы, скорость осаждения которых больше скорости циркуляции смеси, оседают на дно и непрерывно выводятся из аппарата. Величину кристаллов регулируют, изменяя скорость циркуляции смеси и скорость отвода тепла в холодильнике. Эти кристаллизаторы пригодны для веществ, кристаллы которых оседают в растворе со скоростью более 20 мм/сек (при меньших скоростях осаждения трудно избежать циркуляции кристаллов с маточным раствором). В аппаратах второго типа используется принцип совместной циркуляции. В этом случае растущие кристаллы попадают в зону, где создается пересыщение.

Сообщается⁵⁴, что для кристаллизации дифенилолпропана (в виде аддукта с фенолом) из реакционной массы, полученной на стадии синтеза и содержащей фенол, аддукт и побочные продукты, аппараты с циркулирующим раствором неприменимы. Вследствие того что различия в скорости осаждения кристаллов разного размера малы и плотность маточного раствора и кристаллов отличается незначительно, заметного осаждения кристаллов не происходит. Поэтому предложено использовать аппараты с циркуляцией суспензии. Для удаления из смеси избытка зародышей и мелких кристаллов часть раствора приходится выводить в так называемый нагревательный контур, где зародыши и кристаллы растворяются; затем раствор снова поступает на охлаждение.

Схема кристаллизации показана на рис. 29. Питающий раствор смешивается с циркулирующей суспензией, выходящей из кристаллизатора 1, и циркуляционным насосом 3 прокачивается через

холодильник 2, где происходит пересыщение, необходимое для дальнейшей кристаллизации аддукта. В охлажденной смеси имеется множество зародышей кристаллизации. Для дальнейшего роста кристаллов смесь направляют в аппарат 1, где поддерживается температура, необходимая для кристаллизации аддукта, и затем, после смешения с питающим раствором, снова в холодильник 2. Часть суспензии из аппарата 1 отводят на фильтрацию для получения продукта, а часть откачивают циркуляционным насосом 4 в нагревательный контур для удаления избытка зародышей кристаллизации и мелких кристаллов. Проходя теплообменник 5 и обогреваемый сборник 6, в которых температура поддерживается на 2—4 °С выше, чем в «охлаждающем контуре», мелкие кристаллы растворяются. Раствор, выходящий из «нагревательного контура», смешивается с циркулирующей суспензией и вместе с ней поступает в холодильник

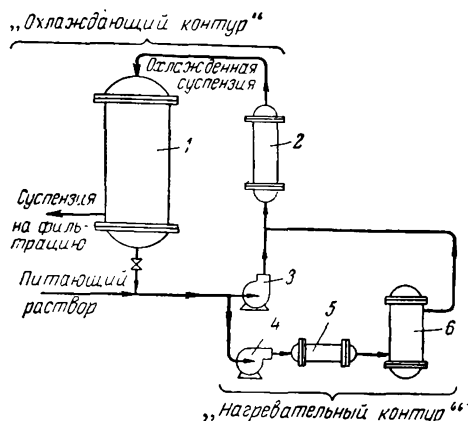


Рис. 29. Непрерывный способ кристаллизации дифенилолпропана:

1 — кристаллизатор; 2 — холодильник; 3, 4 — циркуляционные насосы; 5 — теплообменник; 6 — сборник.

ник 2. Растворенные кристаллы выделяются из раствора в «охлаждающем контуре», но не образуют новые центры кристаллизации, а оседают на поверхности кристаллов, уже имеющих в циркуляционной смеси; эти кристаллы таким образом увеличиваются в размере. Для получения чистых однородных кристаллов помимо поддержания указанных температур необходимо соблюдать следующие условия: скорость потока через «нагревательный контур» должна быть в 4—20 раз меньше скорости в «охлаждающем контуре» и в 4—20 раз больше скорости подачи питающего раствора. Кристаллы, содержащие 99,1% продукта и имеющие величину не менее 200 мк, были получены на установке с такими показателями:

Температура, °С	
в «охлаждающем контуре»	41
«в нагревательном контуре»	43—45
Скорость потока, л/мин	
питающего раствора	0,4
в «охлаждающем контуре»	80
в «нагревательном контуре»	4—8
Емкость аппаратов, л	
кристаллизатора	120
сборника	16
Поверхность теплообмена в холодильнике, м ²	0,668
Производительность насосов, л/мин	
в «охлаждающем контуре»	80
в «нагревательном контуре»	8

Этот способ кристаллизации представляет интерес в том случае, когда синтез дифенилолпропана осуществляют в присутствии НС₂ или ионообменной смолы и в избытке фенола, а разделяют реакционную массу, выделяя из нее аддукт дифенилолпропана с фенолом.

СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Пути применения побочных продуктов можно разделить на три группы: 1) использование в различных синтезах без какой-либо предварительной обработки их; 2) превращение их в дифенилолпропан и 3) разложение на более легкокипящие компоненты (фенол, *n*-изопропилфенол и др.), часть из которых, например фенол, можно вновь использовать в синтезе дифенилолпропана.

Описано⁵¹ получение термореактивных феноло-формальдегидных смол на основе побочных продуктов и формальдегида. Получаемые феноло-формальдегидные смолы могут быть использованы для склеивания дерева и модификации фенольных клеев.

Превращение побочных продуктов в дифенилолпропан

В ранних патентах^{55, 56} предлагалось возвращать побочные продукты на стадию синтеза. Основанием для этого служило предположение, что, вероятно, побочные продукты находятся в равновесии с дифенилолпропаном и поэтому добавление побочных продуктов на стадии синтеза предотвращает образование их новых количеств; возможно также, что побочные продукты реагируют с фенолом в присутствии кислотного катализатора, превращаясь в дифенилолпропан. Таким образом, выход основного продукта в том и в другом случае должен повышаться. Особенно часто возвращение побочных продуктов рекомендуется в способах, в которых выделение дифенилолпропана из реакционной массы основано на образовании кристаллического аддукта его с фенолом. В этом случае на синтез направляют маточный раствор (фенол с побочными продуктами)⁵⁵⁻⁵⁷.

В других патентах²³⁻²⁵ рекомендуется возвращать на стадию синтеза только те примеси, которые имеют близкую к дифенилолпропану температуру кипения и отгоняются вместе с ним (более высококи-

пящие примеси остаются в кубе колонны и потом направляются на сжигание). Примеси, близкие по температуре кипения к дифенилолпропану, извлекают из него растворителем, а остаток после отгонки растворителя добавляют к смеси фенола и ацетона, подаваемой на синтез. Однако вследствие сложного состава и многообразия побочных продуктов трудно ожидать, что все они в условиях реакции будут превращаться в дифенилолпропан. Поэтому простое возвращение побочных продуктов на стадию синтеза должно неизбежно привести к их накоплению и в конечном счете к ухудшению качества продукта.

В последние годы исследования были направлены на то, чтобы перед возвращением в цикл побочные продукты предварительно превратить в дифенилолпропан. Обработку можно вести фенолом в присутствии тех же кислотных катализаторов (HCl , H_2SO_4 , ионообменная смола), которые используют для синтеза дифенилолпропана. Параметры процесса примерно те же, как при целевом синтезе, но отсутствие ацетона благоприятно сказывается на желаемых превращениях, поэтому предварительную обработку рекомендуется вести в отдельном аппарате.

Так, по способу фирмы Hooker Chemical⁵⁸⁻⁶¹ после разделения реакционной массы дистилляцией подвергают обработке ту часть побочных продуктов, которая отгоняется вместе с дифенилолпропаном (соединение Дианина, орто-орто- и орто-пара-изомеры дифенилолпропана) и отделяется затем от него экстракцией органическим растворителем. Остаток после отгонки растворителя смешивают с фенолом в другом аппарате и через смесь при 50°C пропускают газообразный хлористый водород. Предполагается, что при этом соединение Дианина превращается в указанные изомеры дифенилолпропана. Затем все эти изомеры полностью или частично изомеризуются в дифенилолпропан. Из полученной массы дифенилолпропан можно выделить известными методами (дистилляцией, в виде его аддукта с фенолом и др.). Однако чтобы не усложнять технологическую схему, рекомендуется просто добавлять полученную массу к исходному сырью, поступающему на синтез в основной реактор. Условия в основном реакторе синтеза и в реакторе для обработки побочных продуктов отличаются только тем, что во второй из них не подают ацетон. Для увеличения времени пребывания побочных продуктов в зоне реакции несколько аппаратов соединяют последовательно.

По способу фирмы Union Carbide обработку побочных продуктов проводят в присутствии ионообменной смолы⁶²⁻⁶⁵. После выделения дифенилолпропана в виде его аддукта с фенолом все побочные продукты, образовавшиеся при синтезе, остаются растворенными в маточном растворе. Этот раствор пропускают через аппарат с ионообменной смолой, где при $\sim 75^\circ\text{C}$ часть побочных продуктов превращается в дифенилолпропан. Обработанный маточный раствор вместе с исходным сырьем (фенолом и ацетоном) направляют на синтез. Для эффективного превращения побочных продуктов необходимо, чтобы в маточном растворе не было воды. Поэтому воду нужно до-

статочно полно удалять из реакционной массы при отгонке легкой фракции, содержащей HCl , H_2O , ацетон и часть фенола.

Изменение состава реакционной массы после указанной обработки иллюстрируется следующими цифрами, из которых ясно, что содержание побочных продуктов в реакционной массе снижается только на 30—40%:

	Пример I		Пример II	
	до обра- ботки	после обра- ботки	до обра- ботки	после обра- ботки
Фенол	80,6	80,9	84,5	84,5
Вода	0,7	0,4	0,2	0,2
Дифенилолпропан	4,3	6,8	6,0	9,6
Побочные продукты .	14,4	11,9	9,3	5,7

Имеются способы, в которых специальной обработкой реакционной массы только один из побочных продуктов — орто-пара-изомер дифенилолпропана — превращают в дифенилолпропан. Как отмечалось выше (стр. 91), в среде фенола в присутствии кислотного катализатора устанавливается равновесие между дифенилолпропаном и его орто-пара-изомером⁶⁶.

На этом основан следующий способ уменьшения содержания орто-пара-изомера в реакционной массе^{67, 68}. По окончании целевой реакции конденсации фенола и ацетона, когда ацетон прореагирует нацело, содержание орто-пара-изомера достигает максимальной величины 5,5—6,7% (от суммы изомеров). Если далее выдерживать смесь при температуре реакции (или при более низкой), содержание орто-пара-изомера снижается. Чем ниже температура реакции, тем меньше содержание орто-пара-изомера. Желательно поэтому температуру поддерживать в пределах 40—60 °С, а лучше 40 °С. Мольное соотношение фенола к ацетону в исходной смеси должно быть таким, чтобы при выбранной температуре реакции дифенилолпропан кристаллизовался в виде аддукта с фенолом и основное его количество находилось бы в твердой фазе. Орто-пара-изомер растворяется в феноле значительно лучше, чем дифенилолпропан, и поэтому находится в жидкой фазе, где и происходит его изомеризация в дифенилолпропан. Авторы⁶⁷ считают оптимальным мольным соотношением фенола и ацетона от 3 : 1 до 5 : 1. Содействует реакции изомеризации и добавление воды (3% от количества реакционной массы), так как при этом образуется соляная кислота, которая является катализатором изомеризации. Оптимальное время изомеризации 2—8 ч.

При использовании газообразного хлористого водорода в качестве катализатора процесс можно осуществить, например, следующим образом⁶⁸. Сначала конденсируют фенол с ацетоном при 40—60 °С, а по окончании реакции смесь выдерживают дополнительное время при температуре реакции или при более низкой для изомеризации орто-пара-изомера в дифенилолпропан. Хлористый водород, воду и фенол отгоняют в вакууме. Время отгонки должно быть небольшим во избежание частичного превращения дифенилолпропана

в орто-пара-изомер при высокой температуре. Полученный дифенилолпропан имел т. пл. 155—156 °С и содержал всего 1,1% орто-пара-изомера, если синтез проводился при 40 °С, и 1,6% — если синтез вел при 60 °С.

Осуществление процесса изомеризации не решает полностью вопроса об утилизации побочных продуктов, но в значительной мере исключает присутствие в дифенилолпропане его орто-пара-изомера, что несколько облегчает очистку целевого продукта и повышает его выход. Недостатком этого способа является большое время, необходимое для достижения равновесия между изомерами, что приводит к значительному увеличению объема используемых аппаратов.

Известны попытки выделения индивидуальных компонентов из смеси побочных продуктов с целью их отдельного использования. Так, например, описан способ выделения соединения Дианина и орто-пара-изомера дифенилолпропана⁶⁹⁻⁷². Выделение основано на том, что соединение Дианина способно давать кристаллические аддукты с различными растворителями. Такими растворителями могут служить спирты (метанол, этанол, пропанол-2, *n*-бутанол, *трет*-бутанол), алифатические кетоны (ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон), хлорированные углеводороды (четырёххлористый углерод, хлороформ, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен). Молярное соотношение соединения Дианина к растворителю в аддукте различно и зависит от того, какой растворитель используют: с метанолом соотношение равно 6 : 3, а с этанолом, пропанолом-2 и *n*-бутанолом оно составляет 6 : 2.

Образующийся аддукт отделяют фильтрованием или центрифугированием. Для разложения аддукт перегоняют в глубоком вакууме (170 °С и 0,5—1,0 мм рт. ст.) или растворяют в водной щелочи и затем осаждают соединение Дианина, например, двуокисью углерода. После отделения кристаллов в маточном растворе остается преимущественно орто-пара-изомер дифенилолпропана, который выделяют путем отгонки растворителя и очищают перекристаллизацией из органического растворителя (хлорсформ, четырёххлористый углерод, тетрахлорэтилен, трихлорэтилен, хлористый метилен или их смеси).

Сложность способа состоит в том, что смесь побочных продуктов, выделенную из дифенилолпропана перекристаллизацией или экстракцией, необходимо предварительно разделить на фракции, так как присутствие больших количеств дифенилолпропана и смол мешает кристаллизации аддукта. Ректификацию проводят в глубоком вакууме (остаточное давление 0,3 мм рт. ст.). Первая фракция отгоняется при 100—150 °С и содержит фенол, *n*-изопропил- и *n*-изопропенилфенол и орто-орто-изомер дифенилолпропана. Ее можно возвратить на стадию синтеза. Вторая фракция отгоняется при 161—165 °С и состоит в основном из соединения Дианина и орто-пара-изомера дифенилолпропана. Остаток после дистилляции — смесь дифенилолпропана и высококипящих побочных продуктов.

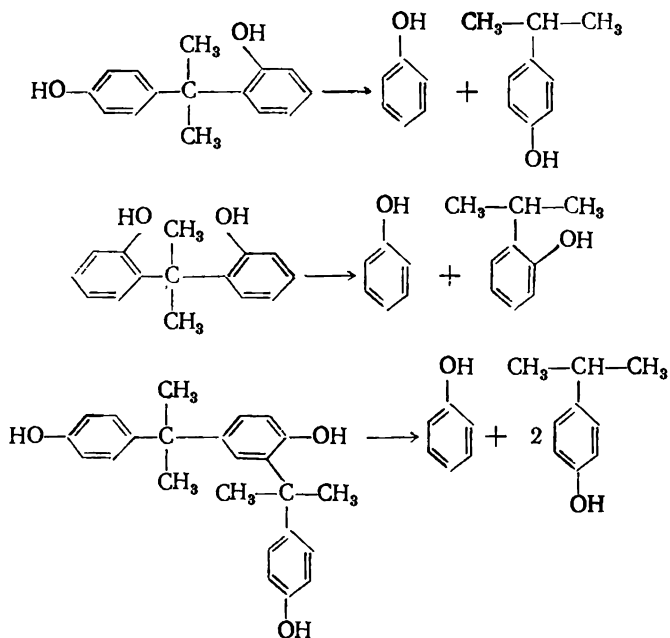
Для извлечения орто-пара-изомера дифенилолпропана и соединения Дианина вторую фракцию подвергают обработке, описанной

выше. Выделенный орто-пара-изомер (один или в смеси с дифенилолпропаном) рекомендуется использовать как сырье в производстве поликарбонатов, полиэфиров и эпоксидных полимеров, а также как промежуточный продукт для приготовления стабилизаторов полиолефинов, натуральных и синтетических каучуков и др. Соединение Дианина можно использовать для модификации эпоксидных полимеров и поликарбонатов.

Такой способ разделения побочных продуктов целесообразно использовать в том случае, если разделение реакционной смеси, полученной на стадии синтеза, проводится дистилляцией.

Разложение побочных продуктов

Как было показано в гл. I (стр. 11), в молекуле дифенилолпропана связь оксифенильных радикалов с четвертичным углеродным атомом алифатической цепочки очень непрочная и разрушается при высокой температуре и под действием кислот, щелочей и других агентов. В связи с тем что в состав побочных продуктов входят в основном соединения, тоже имеющие в молекуле эти связи (изомеры дифенилолпропана, трис-фенол), следует ожидать, что под действием высокой температуры они также будут разрушаться с образованием фенола и изопропенилфенолов; последние, как и при разложении дифенилолпропана, могут превратиться в изопропилфенолы:



На этом основаны различные способы разложения побочных продуктов.

Гидрогенизация. Был предложен^{73, 74} способ гидрогенизации смеси побочных продуктов при 100—350 °С и 70 ат (катализатор $WS_2 + NiS$ на Al_2O_3). Для повышения селективности процесса, увеличения выхода целевого продукта и облегчения регенерации катализатора можно использовать алюмо-кобальт-молибденовый катализатор⁷⁵⁻⁷⁷. В этом случае гидрогенизацию ведут при 310—360 °С, 50—70 ат, объемной скорости сырья 1,5 ч⁻¹ и подаче водорода 800 л на 1 л сырья. Расход водорода 2% от сырья. Смесь, направляемая на переработку, кроме дифенилолпропана и побочных продуктов содержала 0,5% воды, 9,6% хлорбензола и 6% фенола. Полученный гидрогенизат имел такой состав (в расчете только на побочные продукты, без хлорбензола* и фенола):

Фенол . . .	39,8
о-Этилфенол . . .	1,4
о-Изопропилфенол . . .	2,2
п-Изопропилфенол . . .	20,4
Углеводороды $C_2 + C_3$. . .	0,5
Циклогексан . . .	1,6
Вода . . .	2,3
Смолообразный остаток . . .	31,8

Видно, что основными компонентами гидрогенизата являются фенол и *п*-изопропилфенол. Гидрогенизат перегоняют для отделения кубового остатка, который идет на сжигание. Полученный дистиллят подвергают ректификации для выделения хлорбензола и индивидуальных фенолов; хлорбензол и фенол возвращают в цикл производства дифенилолпропана. Таким образом, при гидрогенизации выход фенола (в % от исходной смеси) 39%, *п*-изопропилфенола получается 20,4%, а суммарный выход фенолов равен 63%. Кубовый остаток дальнейшей переработке не подвергали, так как при его повторной гидрогенизации даже в более жестких условиях дополнительно образовывалось только небольшое количество фенолов.

Ранее описывался⁷⁸ способ гидрогенизации дифенилолпропана над катализатором, состоящим из сульфида никеля, окисей хрома и алюминия, а также сульфидов меди, вольфрама и молибдена. Этот способ применим и для гидрогенизации смеси побочных продуктов. При 330 °С исходную смесь (13 объемн. %), водород (47 объемн. %) и водяной пар (40 объемн. %) пропускают над катализатором. Гидрогенизат подвергают ректификации и получают 43% *п*-изопропилфенола, 40% фенола, 7,5% высококипящих фенольных соединений и 8,5% смолообразного остатка.

Способ гидрогенизации в технологическом отношении довольно сложен, так как проводится под давлением. Кроме того, процесс удорожается из-за расхода водорода. Недостатком является также то, что наряду с фенолом, который можно возвращать на синтез, получают другие продукты (*п*- и *о*-изопропилфенолы), а для них приходится изыскивать рациональные пути использования.

* Хлорбензол использовали для извлечения побочных продуктов.

Крекинг. В литературе описан способ крекирования смеси побочных продуктов при 300—380 °С и атмосферном давлении в присутствии серной кислоты как катализатора или без нее⁷⁹. При осуществлении процесса периодическим способом температуру в аппарате постепенно повышают до 380 °С и непрерывно отбирают образующиеся дистиллятные продукты. В том случае, если предполагается использовать фенолы в виде смеси, из дистиллята выделяют только хлорбензол; если нужно получать индивидуальные фенолы, проводится ректификация дистиллята. Крекинг можно вести до образования жидкого остатка или до кокса; и в том и в другом случае остаток легко выгружается из аппарата. Температуру жидкого остатка нужно поддерживать 150—200 °С, а кокс можно выгружать и после охлаждения.

Смесь, подвергаемая крекированию, содержала 26,3% хлорбензола и 10,5% фенола. При крекинге основными продуктами были фенол и *n*-изопропилфенол. В небольшом количестве выделены *o*-этил- и *o*-изопропилфенолы и высококипящие продукты (т. кип. выше 230 °С). Наилучшие результаты дал крекинг до кокса: выход фенола (в расчете на исходную смесь) 42,7%, суммарное количество *o*-этилфенола, *o*- и *n*-изопропилфенолов 6,2%; дистиллят (т. кип. выше 230 °С) — 14,1%, кубовый остаток — 9%. При крекинге до жидкого остатка снижается содержание фенола и увеличивается количество кубового остатка.

Крекинг можно проводить и в проточных условиях⁸⁰. При атмосферном давлении, 300—320 °С и объемной скорости 1,7 ч⁻¹ продукты крекинга имели следующий состав (в расчете на смесь, не содержащую хлорбензола и фенола): 35,8% фенола, 6,9% *o*-этилфенола, 6,5% *n*-изопропилфенола, 16,7% фенолов с т. кип. выше 240—270 °С и 33,1% кубового остатка. Фенол и хлорбензол, выделенные из полученного дистиллята, могут быть использованы в производстве дифенилолпропана.

Целесообразным путем переработки дистиллята крекинга (после отгонки растворителя) может явиться использование его для синтеза клеев, производства древесностружечных материалов, поверхностно-активных веществ, пластификаторов и др.⁸¹. Фракцию фенолов C₆—C₉ можно направлять на синтез поверхностно-активных веществ⁸⁰.

Сообщается⁸³ о возможности хорошего выхода фенола при крекинге побочных продуктов, если проводить процесс в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в вакууме. Разложение побочных продуктов и отгонка фенола начинаются при 145 °С (100 мм рт. ст.). Постепенно температуру повышают до 232 °С, а давление снижают до 60 мм рт. ст. В это время отбирают основное количество фенола. Затем температуру поднимают до 270 °С, а остаточное давление уменьшают до 5 мм рт. ст. и собирают еще небольшое количество фенола. Выход фенола ~55%.

Большой интерес представляет также способ разложения побочных продуктов на фенол и *n*-изопропенилфенол в присутствии ката-

литических количеств гидроокисей щелочных металлов (гидроокись натрия, карбонат или бикарбонат натрия и др.)³⁵. Процесс проводят при остаточном давлении 10 мм рт. ст. в токе азота, постепенно повышая температуру от 200 до 280 °С. Одновременно проводится отгонка получаемых компонентов. Дистиллят крекинга содержит ~50% фенола и 50% *n*-изопропенилфенола, выход дистиллята составляет ~75% от количества исходной смеси. Этот дистиллят может служить сырьем для синтеза дифенилолпропана: его можно перерабатывать в дифенилолпропан в отдельном аппарате, либо добавлять к исходным фенолу и ацетону и направлять на стадию синтеза в основной реактор. Кубовый остаток, получающийся при крекинге в количестве 15—25%, сжигается.

Описан также способ разложения побочных продуктов в водных растворах гидроокисей щелочных металлов⁸²; при этом регенерируются исходные компоненты — фенол и ацетон. Процесс осуществляется непрерывным способом. Раствор дифенилолпропана в 13%-ной щелочи пропускают через змеевиковый или другой аппарат при 250 °С и соответствующем давлении насыщенного водяного пара с такой скоростью, чтобы время пребывания раствора в нем было около 1 ч. Затем из реакционной массы отгоняют ацетон и после нейтрализации — фенол.

Из всех описанных способов разложения побочных продуктов наиболее рациональным можно считать крекинг. Процесс гидрирования требует расхода водорода и сложен в технологическом отношении, так как проводится под давлением. Способ крекирования в присутствии каталитических количеств гидроокисей щелочных металлов представляет особый интерес, потому что получаемые при этом фенол и *n*-изопропенилфенол могут быть использованы в синтезе дифенилолпропана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Trade J. Chem. Eng., **102**, № 3945 (1963).
2. ASTM 1045 (1958).
3. Dow Chemical, пат. США 3466337, 1969 г.
4. Allied Chemical, англ. пат. 910490, 1962 г.
5. Gulf Research Development, пат., США 2862976.
6. Gulf Research Development, пат. США 2829175, 1958 г. С. А., **52**, 15587е (1958).
7. Чехосл. пат. 106547, 1963 г.; РЖХнм, 8Н137П (1964).
8. Gesellschaft für Teerverwertung, пат. ФРГ 1153028, 1964 г.
9. Gesellschaft für Teerverwertung, англ. пат. 924232, 1963 г., С. А. **60**, 2837а (1964).
10. Ketjen, пат. США 2806068, 1957 г.; С. А., **51**, 18020 (1957).
11. Ketjen, англ. пат. 765514, 1957 г.; С. А., **51**, 12144 (1957).
12. Левкович Г. А., Богатырев П. М. и др., авт. свид. СССР 136348, 1960 г.; Бюлл. изобр., № 5 (1961).
13. Польш. пат. 46645, 1963 г.; С. А., **60**, 4060 (1964).
14. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1175691, 1965 г.; С. А., **57**, 7076 (1962).
15. Dow Chemical, англ. пат. 1149322, 1969 г.; польск. пат. 57925, 1969 г.; С. А., **72**, 43142 (1970).

16. Котрелев В. Н., Кострюкова Г. Д. и др., авт. свид. СССР 168715, 1962 г.; Бюлл. изобр., № 5 (1965).
17. Киссин Б. И., Тимохин Г. А., авт. свид. СССР 172826, 1964 г.; Бюлл. изобр., № 14 (1965).
18. Чехосл. пат. 103133, 1962 г.; С. А., 58, 12466е (1963).
19. Farbenindustrie, герм. пат. 604406, 1934 г.
20. Пат. ГДР 23149, 1962 г.; С. А., 58, 6746 (1963).
21. Shell Development, пат. США 2845464, 1958 г.; С. А., 53, 300а (1959).
22. Shell Development, канад. пат. 551049.
23. Hooker Chemical, пат. США 3207795, 1965 г.
24. Hooker Chemical, англ. пат. 1035233, 1966 г.; С. А., 65, 10530 (1966).
25. Hooker Chemical, пат. США 3073868, 1963 г.
26. Hooker Chemical, англ. пат. 891800, 1962 г.; С. А., 57, 4515 (1962).
27. Hooker Chemical, акц. заявка ФРГ 1238038, 1967 г.
28. Hooker Chemical, англ. пат. 1071487, 1967 г.
29. Hooker Chemical, голл. пат. 301690, 1965 г.; С. А., 64, 15798с (1966).
30. Hooker Chemical, яп. пат. 218, 1968 г.; Jap. Derw., 1 (1968).
31. Hooker Chemical, пат. США 3290391, 1966 г.; РЖХим, 5Н249П (1968).
32. Пат. ГДР 46281, 1966 г.; РЖХим, 6Н213П (1968).
33. Пат. ГДР 55962, 1967 г.; РЖХим, 6Н164П (1969).
34. VEB Filmfabrik Wolfen, фр. пат. 1498963, 1967 г.; С. А., 69, 67104е (1968).
35. Верховская З. Н., Клименко М. Я. и др., авт. свид. СССР 303314, 1970 г.; Бюлл. изобр., № 13 (1971).
36. Данин А. П., ЖРФХО, 23, вып. 7, 488 (1891).
37. Новохатка Д. А., Тюринна М. К., авт. свид. СССР 161777, 1963 г.; Бюлл. изобр., № 8 (1964).
38. Билик И. М., Серебряный А. М. и др., ЖОХ, 32, № 6, 1945 (1962).
39. Фр. пат. 1362968, 1964 г.; С. А., 61, 13240е (1964).
40. Новохатка Д. А., Серая В. И. и др., Хим. пром. Украины, № 2, 20 (1968).
41. Hanzlik V., Hanzlik M., Babicka V., Chem. prum., 6 (31), № 5, 201 (1956).
42. Reinpreussen für Bergbau und Chemie, англ. пат. 795236, 1958 г.; С. А., 53, 300 (1959).
43. Hooker Chemical, англ. пат. 975863, 1964 г.
44. Англ. пат. 902350, 1962 г.; С. А., 57, 15010с (1962).
45. Пат. ФРГ 1153763, 1963 г.; С. А., 60, 2833а (1964).
46. Ketjen, англ. пат. 949668, 1964 г.
47. Hooker Chemical, яп. пат. 26718, 1964 г.
48. Hooker Chemical, бельг. пат. 628925, 1963 г.; С. А., 60, 15778 (1964).
49. Hooker Chemical, пат. ФРГ 1259346; Derw., 9 (1968).
50. Пат. ГДР 57133, 1967 г.; РЖХим, 7Н202П (1969).
51. Польск. пат. 57393, 1969 г.; С. А., 71, 102578 (1969).
52. Чехосл. пат. 123647, 1965 г.; С. А., 69, 35713м (1968).
53. Бэмфорт А. В., Промышленная кристаллизация, «Химия», 1969 г.
54. Union Carbide, австрал. пат. 254264, 1964 г.; РЖХим, 17Н197П (1967).
55. Shell Development, пат. США 2791616, 1957 г.
56. Dow Chemical, пат. США 2623908, 1952 г.
57. Union Carbide, пат. США 3049569, 1962 г.
58. Hooker Chemical, пат. США 3290390, 1966 г.; РЖХим, 4Н211П (1968).
59. Hooker Chemical, англ. пат. 1071486, 1967 г.
60. Hooker Chemical, голл. пат. 301688, 1965 г., С. А., 64, 15798а (1966).
61. Hooker Chemical, бельг. пат. 665776.
62. Union Carbide, пат. ФРГ 1244796, 1967 г.
63. Union Carbide, яп. пат. 4454, 1966 г.
64. Union Carbide, англ. пат. 1010284, 1965 г.
65. Фр. пат. 82508, 1964 г. (дополн. к пат. 1244533); С. А., 61, 614с (1964).
66. De Jong J. I., Dethmers F. H. D., Rec. trav. chim., 84, № 4, 461 (1965); С. А., 63, 68096, (1965).

67. Shawinigan Chemicals, канад. пат. 742277, 1966 г.; С. А., 66, 28516 (1967).
68. Shawinigan Chemicals, англ. пат. 1066137, 1967 г.
69. Hooker Chemical, англ. пат. 1090209, 1967 г.; Chem. Age, 97, № 2518 (1967).
70. Hooker Chemical, пат. США 3359281, 1967 г.; РЖХим, 4Н188П (1967).
71. Hooker Chemical, яп. пат. 3379 (1963).
72. Hooker Chemical, голл. заявка 6515543, 1966 г.; С. А., 65, 13608f (1966).
73. Воль-Эпштейн А. Б., Дьякова М. К., Суровцева В. В., Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 2230 (1960).
74. Воль-Эпштейн А. Б., Дьякова М. К., Суровцева В. В., авт. свид. СССР 132641, 1959 г.; Бюлл. изобр., № 20 (1960).
75. Воль-Эпштейн А. Б., Лившиц Б. Р., Суровцева В. В., ЖПХ, 36, вып. 2, 456 (1963).
76. Воль-Эпштейн А. Б., Лившиц Б. Р., Суровцева В. В., авт. свид. СССР 162537, 1961 г.; Бюлл. изобр., № 10 (1964).
77. ИГИ, Химическая переработка топлив (химия и технология) (отдельный выпуск), Воль-Эпштейн А. Б., Изд. «Наука», 1965 г.
78. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1105428, 1961 г.
79. «Производство основных нефтехимических продуктов» (темат. научно-техн. обзоры), Изд. ВНИИОЭНГ, 1965 г., стр. 68.
80. «Нефтепереработка и нефтехимия», Изд. ЦНИИТНефтехим, стр. 68, 1965 г.
81. Юлин М. К., канд. дисс., ИГИ, 1966.
82. Farbenfabriken Bayer, пат. ФРГ 1094759, 1961 г.; С. А., 55, 22239с (1961).
83. Gulf Oil Canada, пат. США 3493662, 1970 г.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

При анализе дифенилолпропана необходимо определить содержание самого дифенилолпропана и каждой примеси в отдельности. Для первого случая ориентировочным методом является измерение температуры плавления или кристаллизации. Определение же индивидуальных примесей связано с трудностями, так как их содержание в готовом продукте часто бывает незначительным, но несмотря на это препятствующим его использованию в различных областях.

Для определения примесей в дифенилолпропане предложено много разнообразных методик: ИК-спектроскопия, хроматография, метод высокочастотного титрования и др. Раньше других начали использовать хроматографический метод и он получил наибольшее распространение.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Методики анализа

Бумажная хроматография. Описанные методы бумажной хроматографии разнообразны и отличаются способом хроматографирования, применяемыми элюэнтами и проявителями, а также способами количественного определения примесей.

В самой ранней работе Андерсона и сотр.¹ хроматографирование проводили на двух бумажных полосках (ватман № 1). Пробу наносили на бумагу в виде раствора в ацетоне. Для элюирования использовали воду и четыреххлористый углерод; для проявления хроматограммы — раствор фторбората *p*-нитробензолдиазония. Количество примеси рассчитывали, измеряя площадь ее пятна и сравнивая с площадью пятна стандартного раствора. Для определения примесей, содержащихся в количестве менее 1%, их сначала концентрировали 5—6-кратной перекристаллизацией из горячего хлорбензола. Авторам удалось выделить и идентифицировать три примеси: орто-пара-изомер дифенилолпропана, соединение Дианина и трис-фенол I.

В другой работе² хроматографирование проводили на листе ватмана № 1, скрученном в цилиндр. Пробу наносили в виде раствора в этаноле. Элюирование осуществляли в камере, насыщенной аммиаком, с использованием смеси пропанола-1 и керосина. Готовую хроматограмму разворачивали и опрыскивали сначала 5%-ным раствором Na_2CO_3 , а затем 0,5%-ным водным раствором ди-

азотированной сульфаниловой кислоты. Время анализа 8 ч. При анализе образцов достаточно чистого дифенилолпропана, так же, как и в методе Андерсона с сотр.¹, необходимо предварительное концентрирование примесей, которое проводили вакуумной сублимацией. Количество примесей определяли сравнением площади пятен определяемых компонентов и эталонных смесей. С помощью описанного метода авторы определили те же примеси, что и Андерсон с сотр.

По способу³ для разделения примесей пробу раствора дифенилолпропана в этаноле наносили на лист ватмана № 1, пропитанный водой; в качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод, насыщенный муравьиной кислотой. Хроматографирование вели нисходящим способом; для проявления хроматограммы использовали свежеприготовленную смесь водных растворов феррицианида калия и хлорного железа. Количественное определение проводили с помощью хроматометра Ланге (хроматограмму парафинировали, а затем измеряли интенсивность окраски пятен и сравнивали с калибровочным графиком). Применяли также и более простой метод, не требующий указанного прибора — метод сравнения интенсивности окраски в исследуемой и эталонной пробах. Помимо орто-пара-изомера дифенилолпропана, соединения Дианина и трис-фенола I удалось обнаружить 10 неидентифицированных примесей. На основании величины R_f авторы предполагают, что три компонента из десяти являются фенолами с одной группой —ОН.

Количественное определение трис-фенола I затрудняется из-за плохого отделения его от дифенилолпропана. В частности, если содержание дифенилолпропана в пробе больше, чем трис-фенола I, описанная выше методика Андерсона становится неприменимой и наиболее подходящей для определения трис-фенола I можно считать методику³.

А. С. Салова и Л. А. Виноградова⁴ хроматографирование проводили нисходящим способом. На полоску хроматографической бумаги (ленинградская, «быстрая») наносили раствор дифенилолпропана в этаноле. Подвижной фазой служил раствор четыреххлористого углерода, насыщенный уксусной кислотой. Бумагу после удаления следов растворителя опрыскивали на воздухе 10%-ным раствором Na_2CO_3 и после высушивания проявляли, используя раствор диазотированного *n*-нитроанилина. Количество примесей определяют по площади пятен. Если в дифенилолпропане содержались примеси в небольших количествах, примеси предварительно концентрировали экстракцией бензином БР-1. После испарения бензина получали примеси в виде сухого остатка, который растворяли в этаноле. В очищенном дифенилолпропане были обнаружены орто-пара-изомер дифенилолпропана и соединение Дианина. Погрешность метода 2—5 отн. %.

Описан также метод бумажной хроматографии⁵, позволяющий определять примеси в количестве менее 0,03% без предварительного их концентрирования. Пробу дифенилолпропана (метанольный раствор) наносили на фильтровальную бумагу, пропитанную трикрезилфосфатом. В качестве элюента использовали водный раствор тринатрийфосфата. Для проявления окраски хроматограмму опрыскивали раствором фторбората *n*-нитробензолдиазония. Концентрацию каждой примеси рассчитывали, определяя ее оптическую плотность. На хроматограмме обнаружено девять компонентов, из которых были идентифицированы ранее известные фенол, дифенилолпропан и его орто-пара-изомер, соединение Дианина и трис-фенол I. Сделано предположение о присутствии трис-фенола II и орто-орто-изомера дифенилолпропана. Однако эти компоненты выделены не были и поэтому данные об их характеристике отсутствуют. Этот метод не дает возможности определять фенол и поэтому для обнаружения фенола авторы применяли метод Коппешаара (стр. 194).

Описано определение дифенилолпропана в смеси с различными веществами (например, в смеси с фенолом, *n*-крезолом, *n*-оксибензойной кислотой), образующимися при термической деструкции эпоксидных полимеров⁶, и разделение дифенилолпропана и его аллиловых эфиров⁷. Однако эти методы без дополнительных исследований

вряд ли можно использовать для анализа примесей в дифенилолпропане.

Методом бумажной хроматографии удастся достичь хорошего разделения компонентов и определить их с достаточной степенью точности. Однако недостатком метода является большая длительность анализа, поэтому использование метода целесообразно в исследовательских лабораториях.

Тонкослойная хроматография. Сообщения об использовании метода тонкослойной хроматографии для определения примесей в дифенилолпропане менее многочисленны.

В самой ранней работе⁸ были опубликованы результаты анализа, проводившегося на стеклянных пластинках с нанесенным на них тонким слоем кизельгура. Растворителем для элюирования служила смесь хлороформа и ацетона (94/6), проявителем — фторборат *n*-нитробензолдиазония. Перед проведением анализа пластинки активировали, выдерживая в течение 30 мин при 105 °С. Количество примесей определяли, измеряя площадь пятен. Ошибка определения составляет 10 отн. % при концентрации примеси до 5% и 23 отн. % — при концентрации определяемого вещества в смеси менее 1%.

При изучении реакции алкилирования ацетиленом и его гомологами ароматических соединений, в частности фенолов⁹, синтезированные дифенолы анализировали с помощью хроматографии в тонком слое окиси алюминия. Матовую стеклянную пластинку покрывали товарной хроматографической окисью алюминия в сухом виде (слой толщиной 0,5 мм; без применения фиксирующих средств). Дифенолы лучше всего разделялись элюэтом, представляющим собой раствор этанола в бензоле в отношении 1/15. Хроматограмму проявляли, используя пары йода. Для количественного определения компонентов был опробован метод измерения и сравнения площадей их пятен. Оказалось, что при хорошем разделении компонентов и при резких границах пятен этот метод расчета дает достаточно точные данные. Ошибка определения менее 6%. Этим методом были разделены дифенолы и их орто-пара-замещенные изомеры. Необходимо отметить, что в этой работе количество определяемого компонента было 10% и выше, поэтому о возможности применения метода для анализа микроколичеств судить трудно.

Разработан метод определения примесей в дифенилолпропане с большой точностью без предварительного их концентрирования¹⁰⁻¹². Раствор исследуемого вещества хроматографировали восходящим способом в тонком флюоресцирующем слое силикагеля, закрепленном на стеклянной пластинке с помощью гипса и активированном при 100 °С в течение 30 мин (силикагель предварительно смешивали с родамином С). Раствор для элюирования — смесь хлороформа, ацетона и метанола (36:1:1). Хроматограмму проявляли, кратковременно действуя на пластинку парами йода при освещении (прямым солнечным светом или мощной лампой накаливания). Разделенные вещества наблюдали при слабом люминесцентной лампы, снабженной свегофилтром.

Для количественного определения примесей сравнивали интенсивность окраски и площадь пятен определяемых компонентов и эталонных смесей. Определяемый минимум концентраций примесей таков: фенол — 0,005%, орто-пара-изомер дифенилолпропана — 0,01%, соединение Дианина — 0,01%.

Для определения примесей в техническом дифенилолпропане было применено хроматографирование в тонком слое силикагеля, пропитанного формамидом, в среде хлороформа с добавкой 1% этанола¹³. Разделившиеся вещества проявляли на хроматограмме водным раствором диазотированной сульфаниловой кислоты. Были обнаружены семь примесей, из которых идентифицированы только три — трис-фенол I, фенол и орто-пара-изомер дифенилолпропана.

Метод тонкослойной хроматографии является достаточно удобным и часто требует значительно меньшего времени, чем методы бумажной хроматографии. Авторы этой книги в течение нескольких

лет успешно используют способ, описанный в работах¹⁰⁻¹². Он отличается небольшой длительностью (1,5 ч) и достаточной точностью.

Газо-жидкостная хроматография. В литературе имеются сведения о применении метода газо-жидкостной хроматографии для прямого анализа дифенилолпропана¹⁴. Разделение проводили на колонке, заполненной цеолитом 545 с нанесенными на него апиезоном L и поликарбонатом. Однако прямой анализ другим исследователям не удался из-за разложения дифенилолпропана¹⁵. Поэтому ими было предложено¹⁵ сначала ацетилировать все реакционноспособные гидроксильные группы в дифенилолпропане, а затем проводить хроматографирование.

На колонке с хромосорбом W, содержащим LAC-2R-446 (25%) и 85%-ную фосфорную кислоту (2%), при 240 °С (газ-носитель — гелий) удалось определить орто-пара изомер дифенилолпропана, соединение Дианина и трис-фенол I.

В 1967 г. была опубликована еще одна работа¹⁶ по прямому анализу дифенилолпропана, без предварительного превращения его в какие-либо производные.

Анализ осуществляли на газовом хроматографе со стеклянной колонкой и стеклянным вводом. Детектор — пламенно-ионизационный. Колонку заполняли апиезоном K (20%) на кизельгуре. Скорость газа-носителя (азота) 38,5 мл/мин. Температура на входе и на детекторе 250 °С. В этих условиях при хроматографировании раствора дифенилолпропана в ацетоне время удерживания дифенилолпропана составляло 10,8 мин.

Эти исследователи¹⁶ высказали предположения о причинах неудач прямого анализа дифенилолпропана, проделанного в работе¹⁵. Одной из причин могло быть то, что металл, из которого изготовлены ввод и колонка, может способствовать разложению дифенилолпропана на *n*-изопропилфенол и фенол. Кроме того, присутствие фосфорной кислоты в жидкой фазе также могло повлиять на стабильность дифенилолпропана, ибо даже следы кислот и щелочей ускоряют его разложение. К сожалению, сообщение¹⁶ слишком коротко и не содержит сведений о том, можно ли определять таким методом, кроме дифенилолпропана, примеси, содержащиеся в нем. Точность метода также не указана.

Описано применение метода газо-жидкостной хроматографии для определения фенола.

Для этого использовали медную колонку¹⁷ длиной 300 см. Насадка — диэтиленгликольсукцинат на стеклянных шариках размером 0,010—0,025 мм. Условия анализа: температура в термостате 150 °С, скорость газа-носителя (азота) 50 мл/мин, давление на входе 1,9 ат. Проба — 50—60%-ный раствор дифенилолпропана в метаноле (0,001 мл). Детектор — пламенно-ионизационный, время определения 7—8 мин. Определяемый минимум 0,001% фенола; точность определения ±6 отн. % при содержании фенола в дифенилолпропане 75 частей на 1 млн.

По другой методике¹⁸ определение фенола методом газо-жидкостной хроматографии проводят на колонке длиной 110 см. Насадка состоит из двух слоев: апиезон L на хлориде натрия и полиэтиленгликоль на хлориде натрия. Условия анализа: температура термостата 128 °С, температура испарителя 180 °С, скорость газа-носителя (азота) 30 мл/мин, давление на входе в колонку 0,2 ат, внутренний эталон — дециловый спирт. Детектор — пламенно-ионизационный, время определения 40 мин. Точность определения 5 отн. %.

Относительно газо-жидкостной хроматографии следует сказать, что это очень удобный, не требующий большого времени метод (определение фенола длится 5—40 мин). По-видимому, он будет наиболее подходящим в заводской практике, однако в настоящее время сведения о нем в литературе недостаточны и подчас противоречивы.

Приготовление чистых компонентов

При хроматографических методах анализа для построения калибровочных графиков и для идентификации компонентов очень важно иметь в чистом виде набор всех побочных продуктов. Выделение их из промышленного продукта является трудной и кропотливой задачей.

В ряде аналитических работ указывалось, что орто-пара-изомер дифенилолпропана, соединение Дианина и трис-фенол I могут быть выделены из дифенилолпропана экстракцией и последующей кристаллизацией¹, фракционной кристаллизацией и перегонкой². Предлагалось также отделять от дифенилолпропана его орто-пара-изомер и соединения Дианина вакуумной перегонкой (и затем разделять эти вещества, используя свойство соединения Дианина образовывать аддукты с некоторыми растворителями¹⁹), проводя сублимацию в вакууме² или применяя метод тонкослойной хроматографии. Однако все эти способы весьма трудоемки и для получения достаточных количеств вещества требуют много времени.

Ниже описаны возможные методы синтеза чистых веществ, позволяющие получать их в необходимых количествах из доступного сырья за короткое время. Чистоту полученных веществ можно проверить по температуре плавления, хроматографическим методом и по ИК-спектру.

Трис-фенол I (стр. 78) может быть получен алкилированием дифенилолпропана или его орто-пара-изомера *n*-изопропенилфенолом в присутствии кислотных или щелочных катализаторов.

С кислотным катализатором (например²⁰, с хлористым водородом) реакцию проводят при 5—8°C. Дифенилолпропан или его изомер растворяют в спирте, раствор охлаждают до указанной температуры и насыщают хлористым водородом. Затем по каплям добавляют к смеси спиртовой раствор *n*-изопропенилфенола. Смесь перемешивают и на 16—17 ч, помещают в холодильник. К охлажденному раствору добавляют воду и этанол, которые затем удаляют испарением в вакууме.

Если реакция ведется с дифенилолпропаном, полученный после удаления спирта остаток содержит 15% трис-фенола I. Чтобы повысить концентрацию трис-фенола, используют тонкослойную хроматографию. Полученное вещество очищают переосаждением из уксусной кислоты, как описано ниже. В случае использования орто-пара-изомера дифенилолпропана растворяют остаток при нагревании в ледяной уксусной кислоте, а затем осаждают трис-фенол I при добавлении воды. Продукт имеет т. пл. 180—190,5°C. Для дальнейшей очистки его еще раз переосаждают из уксусной кислоты. Выход 67%.

Если для получения трис-фенола I используют щелочные катализаторы²¹, то часть дифенилолпропана разлагается и при этом образуются фенол и необходимый для реакции *n*-изопропенилфенол. Фенол отгоняют, а *n*-изопропенилфенол, более высококипящий, чем фенол, реагирует с неразложившимся

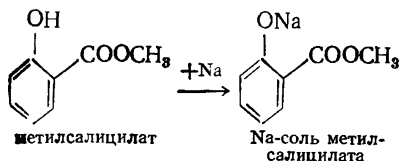
дифенилолпропаном и образует трис-фенол. Процесс ведут в токе азота при 175°С и остаточном давлении 20 мм рт. ст. В качестве катализатора могут быть использованы окиси, гидроокиси, и феноляты щелочных или щелочноземельных металлов.

По окончании реакции продукт растворяют в хлористом этилене, нейтрализуют кислотой и промывают водой. Растворитель отгоняют, а из оставшегося твердого вещества выделяют дифенилолпропан и трис-фенол, который очищают перекристаллизацией из смеси метанола с водой. Температура плавления очищенного трис-фенола 191—192°С.

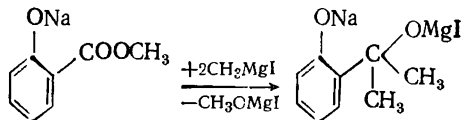
В патенте²² для получения трис-фенола I кроме отмеченных выше щелочных агентов предлагается динатриевое производное дифенилолпропана. В реакционный сосуд загружают дифенилолпропан, который плавится при нагревании в токе азота при 190°С. Затем добавляют динатриевое производное дифенилолпропана и при остаточном давлении 8 мм рт. ст. отгоняют фенол. Остаток после отгонки охлаждают, растворяют в смеси толуола и уксусной кислоты (5 см³ уксусной кислоты на 200 см³ толуола), перемешивают и оставляют на несколько часов. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают смесью толуола и воды, сушат и разгоняют в вакууме. При 175—205°С и остаточном давлении 0,5 мм рт. ст. собирают фракцию дифенилолпропана, а затем при 240—245°С и остаточном давлении 0,25 мм рт. ст. — трис-фенол, который перекристаллизовывают из толуола. Т. пл. 192—193°С.

2,4,4-Триметил-2'-оксифлаван (стр. 77) можно получить димеризацией *о*-изопропенилфенола, а *о*-изопропенилфенол образуется в результате дегидратации *о*-оксифенилдиметилкарбинола, который синтезируют по реакции Гриньяра из натриевой соли метилсалицилата²³.

Для получения натриевой соли к 4,6 г металлического натрия добавляют 50 мл безводного толуола и 30 г метилсалицилата. Смесь подогревают на водяной бане, затем добавляют еще 100 мл толуола и снова подогревают до тех пор, пока не прореагирует весь натрий:

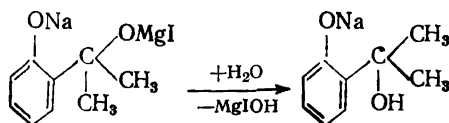


Реактив Гриньяра (метилмагнийиодид) готовят следующим образом. К металлическому магнию, залитому абсолютным эфиром, прибавляют небольшое количество эфирного раствора иодистого метила (70 г CH₃I на 70 г эфира) и нагревают смесь на бане. После закипания эфира равномерно, по каплям, вводят эфирный раствор иодистого метила. При этом образуется метилмагнийиодид CH₃MgI. Полученный эфирный раствор метилмагнийиодида добавляют к суспензии натриевой соли метилсалицилата в толуоле. Реакция заканчивается за 2 ч:



Затем добавляют разбавленную уксусную кислоту (30%-ную) до тех пор, пока весь осадок не перейдет в раствор. При этом образуется два слоя — верхний (эфирно-толуольный) и нижний — водный. Слои разделяют; в водный слой добавляют эфир и соединяют эфирную вытяжку с эфирно-толуольным слоем. Этот слой обрабатывают сначала водой для удаления остатков уксусной кислоты. Для извлечения продукта прибавляют 5%-ную NaOH и нагревают щелоч-

ную вытяжку (нижний слой) на водной бане при 80—90 °С в течение 30 мин. В результате образуется *о*-оксифенилдиметилкарбинол в виде соли:



Пропуская двуокись углерода, получают *о*-оксифенилдиметилкарбинол в виде темного масла. Его отделяют и промывают эфиром.

Дегидратация карбинола проводится при нагревании с одновременной отгонкой образующихся продуктов²³. При температуре в парах 110—130 °С отгоняется основное количество воды, выделившейся по реакции, а при 197—205 °С собирается *о*-изопропенилфенол, который перегоняют еще раз при 204 °С. Дегидратацию можно проводить в вакууме^{20, 24}.

Для димеризации *о*-изопропенилфенола в раствор *о*-оксифенилдиметилкарбинола пропускают хлористый водород. В качестве растворителя можно использовать диэтиловый эфир²³, этиловый спирт²⁰, а можно обойтись и без растворителей²⁴. Сначала масса становится резиноподобной, а после 12 ч выдерживания при 40 °С закристалливывается. Димеризация *о*-изопропенилфенола происходит также при простом выдерживании при комнатной температуре в течение нескольких дней. Этот способ наиболее удобен.

Продукт может быть очищен перекристаллизацией из уксусной кислоты. Т. пл. после очистки²⁰ 95,5—96,5 °С. Описана²⁴ очистка растворением сырого продукта в эфире с дальнейшей экстракцией 2 н. раствором NaOH и кристаллизацией из легкого бензина (т. кип. 60—80 °С); т. пл. после такой очистки 97 °С.

Соединение Дианина, представляющее собой 2,2,4-триметил-4-(4'-оксифенил)-хроман (стр. 78), синтезировали из фенола и окиси мезитила в присутствии 36%-ной соляной кислоты.

В трехгорлую колбу загружали 115 г фенола, 20 г окиси мезитила (т. кип. 129,5 °С) и 100 г конц. соляной кислоты. Реакционную массу выдерживали при 40 °С и постоянном перемешивании в течение 32 ч. В результате реакции образовывался вязкий маслянистый продукт темно-красного цвета. Избыток фенола 3—4 раза декантировали кипящей водой. Маслянистый слой обрабатывали затем 65 мл этилового спирта, предварительно подогретого до 50—55 °С. При этом образовывались белые кристаллы аддукта (мольное соотношение производного хромана и спирта в аддукте 3 : 1), которые дважды промывали спиртом и сушили. Высушенный аддукт имел т. пл. 165—166 °С. Он отличается большой стабильностью и может быть разрушен только при температуре выше 166 °С. Однако он хорошо растворяется в щелочах при нагревании, поэтому его растворяли в 40—50 мл 2 н. раствора NaOH при нагревании и кипятили 15 мин³⁷. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты. Выпавшие хлопья белого продукта отфильтровывали, дважды кипятили с водой и сушили. Полученное производное хромана имело т. пл. 157—158 °С. Хроматограмма показывает отсутствие в нем примесей.

Орто-пара-изомер дифенилолпропана, представляющий собой 2-(4'-оксифенил)-2-(2'-оксифенил)-пропан (стр. 76), можно получать экстракцией⁴ из дифенилолпропана бензином БР-1.

Предварительно бензин разгоняли и использовали фракцию 90—110 °С. Экстракция проводилась в приборе Сокслета. В колбу емкостью 300 мл заливали 200 г бензина, в слой насадки помещали мешочек из стеклянной ткани с 20 г дифенилолпропана и нагревали колбу до температуры кипения бензина. Экстракция продолжалась в течение 2—2,5 ч. После этого экстракт отфильтро-

вывали и оставляли на несколько часов для испарения бензина. На стенках кристаллизатора оставались белые кристаллы продукта (т. пл. 108—109 °С).

Для экстракции орто-пара-изомера пригоден только очищенный дифенилолпропан. Экстракт из дифенилолпропана-сырца содержит большое количество различных побочных продуктов, образующих после испарения бензина смолистую кашицу, из которой орто-пара-изомер выделить не удастся. Синтезированный этим путем изомер содержит только незначительную примесь дифенилолпропана, которая полностью удаляется при вторичной перекристаллизации.

Орто-орто-изомер дифенилолпропана, представляющий собой 2,2-бис-(2'-оксифенил)-пропан (стр. 76), получают из фенола и ацетона.

Смесь фенола и *о*-изопропенилфенола (мольное соотношение 3 : 1) нагревают до 145 °С и выдерживают при этой температуре в течение 4 ч в присутствии катализатора — фенолята натрия²⁵. После охлаждения реакционную массу смешивают с водой, нейтрализуют и обрабатывают эфиром. Эфир и избыток фенола отгоняют.

Полученный орто-орто-изомер дифенилолпропана после перекристаллизации из толуола имеет т. пл. 121—122 °С.

Полученный авторами по этой методике орто-орто-изомер после перекристаллизации из толуола с водой имел т. пл. 119 °С; хроматограмма показывает в нем примесь только орто-пара-изомера дифенилолпропана.

***n*-Изопропенилфенол** (стр. 76) может быть получен^{26, 27} дегидрированием *n*-изопропилфенола над хромо-алюминиевым катализатором при 600 °С или крекингом дифенилолпропана в присутствии кислотного катализатора (твердая фосфорная кислота) при 250 °С с выходом около 50%. Однако более удобным способом (и с более высоким выходом *n*-изопропенилфенола) является разложение дифенилолпропана в присутствии щелочного катализатора^{22, 28}.

Процесс проводят в колбе Клайзена в атмосфере азота при остаточном давлении 10 мм рт. ст. В колбу загружают дифенилолпропан и гидроокись натрия в виде порошка (1% от количества дифенилолпропана). Температура в колбе постепенно повышается от 170 до 230 °С, при этом непрерывно отгоняются пары (температура их 70—145 °С). Собранный дистиллят затем разгоняли в атмосфере азота при остаточном давлении 10 мм рт. ст. Сначала отбирали фенольную фракцию, а затем еще три: 120—129 °С (т. пл. 66—71 °С), 129—134 °С (т. пл. 68—73 °С) и 134—145 °С (т. пл. 78—82 °С). Последняя фракция представляет собой наиболее чистый *n*-изопропенилфенол, однако и в ней содержатся примеси. Методом газо-жидкостной хроматографии во фракции было определено 90% основного вещества.

Димеры *n*-изопропенилфенола (стр. 76) получают нагреванием *n*-изопропенилфенола в инертном органическом растворителе, например в циклогексане^{29, 30}.

n-Изопропенилфенол суспендируют в циклогексане (соотношение компонентов 1 : 6) и выдерживают при 70 °С в течение 60 ч. Сначала образуется маслообразное вещество, которое затем превращается в белые кристаллы. Смесь охлаждают, циклогексан декантируют, а полученный продукт перекристаллизовывают. Т. пл. 128—132 °С.

Однако при воспроизведении описанной методики авторами этой книги методом ИК-спектроскопии был обнаружен только один димер, а именно 4-метил-2,4-бис-(4'-оксифенил)-пентен-1. Продукт содержит примеси и его не удается очистить даже многократной перекристаллизацией.

1,3,3-Триметил-1-(4'-оксифенил)-индан-6-ол (стр. 77) получают, нагревая димеры *n*-изопропенилфенола и концентрированную соляную кислоту с обратным холодильником в течение 2 ч. Смесь охлаждают, кислоту декантируют, а остаток промывают водой и перегоняют^{29, 30}.

Производное индана представляет собой хрупкую массу (т. кип. 250—270 °С при 14 мм рт. ст.). Продукт содержит примеси.

2,4,4-Триметилхромен-3 (стр. 79) получают пиролизом соединения Дианина.

Аддукт соединения Дианина и этанола (т. пл. 165—166 °С) выдерживают при 300 °С в колбе с обратным холодильником и мешалкой в течение 2 ч. Образующееся маслообразное вещество дважды перегоняют при атмосферном давлении и отбирают две фракции: 137—165 °С и 179—186 °С. Вторую фракцию обрабатывали 10%-ным NaOH и экстрагировали эфиром. После удаления эфира получалась бесцветная жидкость с характерным запахом ($n_D^{20} = 1,5500$). Продукт содержит только незначительную примесь соединения Дианина.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

Для определения примеси фенола в дифенилолпропане часто используется широко известный метод Коппешаара, основанный на отгонке фенола от дифенилолпропана с водяным паром. Дальнейшее определение фенола в дистилляте проводят бромит-броматным методом.

В дифенилолпропане, используемом для производства поликарбонатов, содержание фенола должно быть менее 0,1 вес. %. Для определения таких количеств фенола метод Коппешаара недостаточен точен. Для полной отгонки фенола необходимо подавать большое количество водяного пара, а это приводит к образованию весьма разбавленного дистиллята и снижает точность титрования; кроме того, с водяным паром отгоняется также небольшое количество дифенилолпропана, причем вводить поправки трудно из-за разбавленности раствора. Несмотря на подачу большого количества пара и длительность его пропускания, степень отгонки фенола составляет всего 94—96%. И, наконец, еще одним существенным недостатком метода является длительность анализа.

В связи с этим появились исследования, целью которых было повысить чувствительность метода Коппешаара. Первая стадия (отгонка фенола с водяным паром) оставалась без изменения, а определение фенола в дистилляте бромит-броматным методом было заменено на фотоколориметрическое. Например, была использована цветная реакция фенола с 4-аминоантипирином³¹, который является очень чувствительным реактивом на все фенольные соединения. По другому способу получали окрашенное соединение фенола с диметиламиноантипирином³², которое образуется в щелочной среде в присутствии гексацианоферрата калия как окислителя. Фотоколориметрирование проводили в кювете 10 мм с синим светофильтром; точность определения $\pm 10\%$.

Однако при этих вариантах недостатки метода, связанные с неполнотой отгонки фенола, оставались.

Был предложен метод высокочастотного титрования, но он также не обеспечивает достаточной точности определения малых количеств фенола³³. Наиболее подходящим для определения микропримесей фенола представляется метод газо-жидкостной хроматографии, описанный выше.

Для анализа дифенилолпропана можно использовать метод инфракрасной спектроскопии, но в ограниченных пределах. Примеси, содержащиеся в дифенилолпропане, имеют малые различия в спектре, поэтому метод неприменим, если в продукте содержится несколько веществ. Сообщалось о применении этого метода для определения трис-фенола¹⁵.

Помимо примесей, о которых шла речь выше, в дифенилолпропане содержатся другие вещества, придающие ему окраску. Эти примеси выделены не были, об их количестве можно судить только по интенсивности цвета пробы. Например, с этой целью колориметрируют растворы дифенилолпропана в ацетоне, спирте и щелочи³⁴. Был предложен спектрофотометрический метод определения окрашенных смол³⁵, образующихся при синтезе дифенилолпропана из фенола и метилацетилена на катализаторе BF_3 . Однако о применении этого метода к анализу реакционной массы, полученной конденсацией фенола с ацетоном, данные отсутствуют. В практике многих стран (Япония, Голландия, Франция) качество дифенилолпропана оценивают по цвету его расплава до и после выдерживания при 170°C в течение определенного времени³⁶ (расплав высококачественного продукта даже после 24 ч выдерживания при 170°C остается белым). Это испытание является весьма показательным: часто расплав хроматографически чистого дифенилолпропана изменяет цвет при програвании, что говорит о наличии в нем примесей в количествах, не определяемых хроматографическим методом. Цвет расплава оценивается³⁶ по шкале АРНА.

Таким образом, для анализа примесей в дифенилолпропане предложено большое число методик. Их разнообразие говорит о больших трудностях, связанных с необходимостью определения многочисленных примесей, содержащихся в микроколичествах. Следует также отметить, что вследствие большого разнообразия примесей ни одна из предложенных методик не является универсальной и для более полного анализа бывает необходимо проводить несколько определений. Так, например, при использовании методики¹ встречаются трудности с определением трис-фенола, по методике⁵ не определяется фенол, использованная авторами методика¹⁰⁻¹² не позволяет определять трис-фенол и т. д. Поэтому вопрос о методах определения примесей в дифенилолпропане нельзя считать полностью решенным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson W. M., Carter G. B., Landua A. J., *Anal. Chem.*, **31**, № 7, 1214 (1959).
2. Chaila G., Hermans P. H., *Anal. Chem.*, **32**, № 7, 778 (1960).
3. Iohan F., Rosca H., Radulescu O., *Rev. de Chim.*, **13**, 486 (1962).
4. Салова А. С., Виноградова Л. А., *ЖАХ*, **18**, вып. 9, 1128 (1963).
5. Reinking N. H., Вагнабер А. Е., *Anal. Chem.*, **37**, № 3, 395 (1965).
6. Mlejnek O., Секарова Н., *Chem. Zvesti*, **15**, № 11—12, 885 (1961).
7. Jahn H., Schaefer W., *J. Prakt. Chem.*, **13**, 188 (1961).
8. Aurenge G., Degerges M., Normand J., *Bull. Soc. chim. France*, № 8—9, 1732 (1963).
9. Сопкина А. К., Рябов В. Д., *ЖАХ*, **19**, вып. 5, 615 (1964).
10. Егорова Н. Ф., Колтуновская А. Ю., *ЖАХ*, **21**, вып. 12, 1504 (1966).
11. Егорова Н. Ф., Соколов А. В., *ЖАХ*, **23**, вып. 6 (1968).
12. Егорова Н. Ф., Соколов А. В., *ЖАХ*, **23**, вып. 7 (1968).
13. Lowell H., Lewandowska T., *Chem. Analityczna*, **10**, 947 (1965).
14. Sachi yuki Toninaga, *Bunseki Kagaku*, **12**, 137 (1963); *C. A.*, **58**, 11936 (1963).
15. Gill H. H., *Anal. Chem.*, **36**, 1201 (1964).
16. Davis A., Golden J. H., *G. Chromatogr.*, **26**, № 1, 254 (1967).
17. Kanne F., Stange K., *Z. anal. Chem.*, **189**, 261 (1962).
18. Егорова Н. Ф., Научно-техническое совещание по хроматографическому определению примесей. Тезисы докладов, Ангарск, 16—20 июня 1965 г.
19. Hooker Chemical, англ. пат. 1090209, 1967 г.; *Chem. Age*, **97**, 2518 (1967).
20. Neumann F. W., Smith W. E., *J. Org. Chem.*, **31**, T-12, 4318 (1966).
21. Krimm H., Schnell H., *Farbenfabriken Bayer*, пат. ФРГ 1197469, 1966 г.
22. Union Carbide, пат. США 3281478, 1966 г.
23. Fries, *App.*, **402**, 305 (1914).
24. Baker W., Curtis R. F., McOmie J. F. W., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1774.
25. *Farbenfabriken Bayer*, пат. 1260478, 1968 г.
26. Corson B. V., Heintzelman W. J. et al., *J. Org. Chem.*, **23**, № 4, 544 (1958).
27. Вайсер В. Л., Рябов В. Д., Пирятинский Б. М., *ДАН СССР*, **132**, № 2, 349 (1960).
28. Schnell H., Krimm H., *Angew. Chem.*, **75**, № 14, 662 (1963).
29. Ciba, пат. США 3264358, 1966 г.
30. Ciba, англ. пат. 903062, 1962 г.
31. Богатырев П. М., Навязская Е. А., Спорыхина В. С., *Лакокрас. мат. и их применение*, № 4, 51 (1962).
32. Каплин В. Т., Фесенко Н. Г., *Зав. лаб.*, **28**, № 3, 287 (1962).
33. Ершов Б. П., Покровская В. Л., *Пластмассы*, № 4, 50 (1959).
34. Гуляева Г. В., Клевцова М. И., *Хим. пром.*, № 9, 64 (1966).
35. Филиппов М. П., Часовских Л. С., *Зав. лаб.*, **31**, № 6, 676 (1965).
36. ASTM 1045 (1958).
37. Baker W., Floyd A., et al., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2010.