



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 39/08

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

**628 317**

⑳① Gesuchsnummer:	1989/77	㉔③ Inhaber:	Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Den Haag (NL)
㉔② Anmeldungsdatum:	17.02.1977		
㉔③ Priorität(en):	19.02.1976 GB 6606/76	㉔⑦ Erfinder:	Johan George Albert Bitter, Amsterdam (NL) Jacobus Hendrikus Scheerman, Amsterdam (NL) Rudolf Jakob Maas, Amsterdam (NL)
㉔④ Patent erteilt:	26.02.1982		
㉔⑤ Patentschrift veröffentlicht:	26.02.1982	㉔⑦④ Vertreter:	Kirker & Cie, Genève

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinon.**

- ⑤⑦ Die Herstellung erfolgt durch
- katalytische Oxydation von 2,3,5- oder 2,3,6-Trimethylphenol mit Sauerstoff in Gegenwart eines Kobalt-Chelat-Komplexes als Katalysator und Dimethylformamid als Lösungsmittel und
  - katalytische Hydrierung des gebildeten 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinons in Gegenwart eines Edelmetalls als Katalysator.

Um Probleme bei dem Wechsel von einem Katalysator/Lösungsmittelsystem zu einem anderen System zu vermeiden, wird das Reaktionsgemisch aus Stufe a) mit Di-n-butyläther und Wasser versetzt, die die 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon enthaltende Di-n-butyläther-Phase von dem den Katalysator enthaltenden Niederschlag und der wässrigen die Dimethylformamid enthaltende Phase abgetrennt und in Stufe b) katalytisch hydriert.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinon durch

a) katalytische Oxydation von 2,3,5- oder 2,3,6-Trimethylphenol mit Sauerstoff in Gegenwart eines Kobalt-Chelat-Komplexes als Katalysator und Dimethylformamid als Lösungsmittel und

b) katalytische Hydrierung des gebildeten 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinons in Gegenwart eines Edelmetalls als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch aus Stufe a) mit Di-n-butyläther und Wasser versetzt, die das 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon enthaltende Di-n-butylätherphase von dem den Katalysator enthaltenden Niederschlag und der wässrigen, das Dimethylformamid enthaltenden Phase abtrennt und in Stufe b) katalytisch hydriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch aus Stufe a) nacheinander mit Di-n-butyläther und Wasser versetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Di-n-butyläther in einer Menge von 70 bis 90 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch von Dimethylformamid und Trimethylbenzochinon, verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Di-n-butyläther bei einer Temperatur von 20 bis 100°C zusetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Wasser in einer 0,2- bis 3-fachen Gewichtsmenge im Reaktionsgemisch aus Stufe a) vorhandenem Dimethylformamid verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man für die katalytische Hydrierung in Stufe b) Palladium auf Aluminiumoxid als Katalysator verwendet.

7. 2,3,5-Trimethylhydrochinon, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinon durch katalytische Oxydation von 2,3,5- oder 2,3,6-Trimethylphenol zu 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon, das anschliessend zu 2,3,5-Trimethylhydrochinon hydriert wird.

Im allgemeinen verlangen diese beiden Reaktionen die Verwendung von verschiedenen Katalysatoren und von verschiedenen Lösungsmitteln. Aus der US-PS 1 268 653 ist bekannt, dass man 2,3,6-Trimethylphenol mit Sauerstoff in Gegenwart eines Kobalt-Chelat-Komplexes, wie Bis-(salicyliden-äthylendiimin)-kobalt(II), und eines substituierten Amids, z. B. Dimethylformamid, als Lösungsmittel zu 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon oxydieren kann. Die katalytische Hydrierung von 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon zu 2,3,5-Trimethylhydrochinon mit Palladium als Katalysator und einem aliphatischen Keton als Lösungsmittel ist in der US-PS 1 365 035 beschrieben.

Der Wechsel von einem Katalysator/Lösungsmittelsystem zu einem anderen System gibt Anlass zu Problemen, wenn diese Reaktionen hintereinander im grosstechnischen Massstab durchgeführt werden müssen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinon zur Verfügung zu stellen, bei dem diese beiden Reaktionen gut hintereinander durchgeführt werden können.

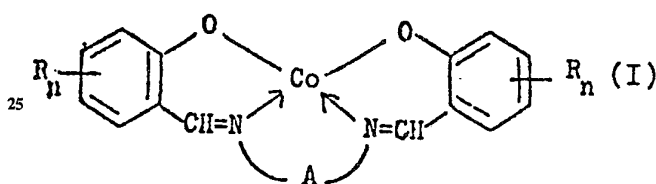
Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von 2,3,5-Trimethylhydrochinon durch

a) katalytische Oxydation von 2,3,5- oder 2,3,6-Trimethylphenol mit Sauerstoff in Gegenwart eines Kobalt-Chelat-Komplexes als Katalysator und Dimethylformamid als Lösungsmittel und

b) katalytische Hydrierung des gebildeten 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinons in Gegenwart eines Edelmetalls als Katalysator,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Reaktionsgemisch aus Stufe a) mit Di-n-butyläther und Wasser versetzt, die das 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon enthaltende Di-n-butylätherphase von dem den Katalysator enthaltenden Niederschlag und der wässrigen, das Dimethylformamid enthaltenden Phase abtrennt und in Stufe b) katalytisch hydriert.

Als Kobaltkomplex in Stufe a) des erfindungsgemässen Verfahrens wird vorzugsweise ein Iminatokomplex der Formel I verwendet



in der A ein Äthylen- oder Phenylenrest, R ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Nitro- oder Hydroxylgruppe oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet.

Im erfindungsgemässen Verfahren als Kobaltkomplex bevorzugt ist N,N'-Äthylen-bis-(salicylideniminato)-kobalt(II), das auch im Handel erhältlich ist.

Die Menge an als Ausgangsmaterial verwendetem Trimethylphenol beträgt im erfindungsgemässen Verfahren vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Dimethylformamid.

Die Menge an Kobalt-Chelat-Komplex beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trimethylphenol.

Die Oxydation wird bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 80°C, durchgeführt bei einem absoluten Sauerstoffdruck von 1 bis 15 bar.

Die Behandlung der Dimethylformamidlösung aus Stufe a) des erfindungsgemässen Verfahrens mit Di-n-butyläther und Wasser erfolgt vorzugsweise hintereinander. Durch die Zugabe des Di-n-butyläthers bildet sich eine einzige flüssige Phase und ein Niederschlag, der den Katalysator und im allgemeinen einige als Nebenprodukt anfallende polymere Verbindungen enthält. Die Menge an zugesetztem Di-n-butyläther beträgt vorzugsweise 70 bis 90 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge an Dimethylformamid und Trimethylbenzochinon. Man kann auch eine geringere Menge an Di-n-butyläther verwenden, wenn das während der Oxydation gebildete Wasser zuerst aus der Dimethylformamidlösung entfernt wird. Die Temperatur, bei der Di-n-butyläther zu der Dimethylformamidlösung zugesetzt wird, beträgt 20 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 80°C.

Die flüssige Phase und der Niederschlag werden dann abgetrennt, z. B. durch Filtrieren oder Dekantieren, die wässrige Phase wird mit Wasser gewaschen, um das Dimethylformamid zu entfernen. Vorzugsweise wird die Mindestmenge an Wasser verwendet, die notwendig ist, um das gesamte

Dimethylformamid aus dem Di-n-butyläther zu entfernen; sie beträgt vorzugsweise die 0,2- bis 3-fache Gewichtsmenge des vorhandenen Dimethylformamids. Die Löslichkeit des Wassers in Di-n-butyläther ist gering, folglich bleibt nach der Abtrennung der wässrigen Phase nur eine geringe Wassermenge in der Di-n-butylätherphase zurück. Diese geringe Wassermenge hat keine nachteiligen Wirkungen auf die folgende Hydrierungsstufe b) und muss deshalb nicht entfernt werden.

Der in Stufe b) des erfindungsgemässen Verfahrens verwendete Katalysator ist vorzugsweise Palladium auf einem inerten Träger, z. B. Aluminiumoxid. Die Hydrierung wird bei einer Temperatur von 20 bis 100°C und einem Wasserstoffdruck von 1 bis 15 bar durchgeführt. Da die Reaktion exotherm ist, steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches während der Reaktion, wenn nicht von aussen gekühlt wird.

Das im erfindungsgemässen Verfahren hergestellte 2,3,5-Trimethylhydrochinon kann aus dem Reaktionsgemisch in herkömmlicher Weise isoliert werden, z. B. durch Abfiltrieren oder Abzentrifugieren des Katalysators und Kühlen des Filtrats, um das 2,3,5-Trimethylhydrochinon auszukristallisieren.

Anhand des in Fig. 1 dargestellten typischen Verfahren-Fliessschemas wird das erfindungsgemässe Verfahren näher erläutert.

Die Oxydationsstufe wird im Reaktionsgefäss 1 durchgeführt, in das das Trimethylphenol, der Kobalt-Chelat-Komplex und das Dimethylformamid eingeführt werden. Das Gemisch wird bei 70°C gerührt, wobei durch das Gemisch Luft geleitet wird. Nach beendeter Oxydation wird das Gemisch in ein Trennungsgefäss 2 übergeführt, in dem Di-n-butyläther zugesetzt wird, um den Niederschlag und die polymeren Verbindungen auszufällen. Der Niederschlag wird im Filter 3 abfiltriert. Das Filtrat wird im Rieselturm 4 mit Wasser gewaschen. Die wässrige, das Dimethylformamid enthaltende Phase wird in der Destillationsanlage 5 fraktioniert destilliert, wobei das Wasser in den Rieselturm 4 und das Dimethylformamid in das Reaktionsgefäss 1 zurückgeführt werden. Die Di-n-butylätherphase aus dem Turm 4, die das 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon enthält, wird in einen zweiten Reaktor 6 übergeführt, wo es mit molekularem Wasserstoff über einem Palladiumbett katalytisch reduziert wird. Nach der Reduktion wird die Di-n-butylätherlösung im Kristallisationsgefäss 7 auf 20°C abgekühlt. Das auskristallisierte 2,3,5-Trimethylhydrochinon wird durch das Filter 8 abfiltriert. Gegebenenfalls kann man das Trimethylhydrochinon mit einer geeigneten niedrig siedenden Flüssigkeit waschen, um eventuell vorhandene Spuren von Di-n-butyläther und/oder Wasser zu entfernen, und dann trocknen. Das Filtrat aus der Kristallisation enthält etwa 1,0 Gewichtsprozent Trimethylhydrochinon in Di-n-butyläther. Dieses Filtrat kann ohne weitere Behandlung in das Trennungsgefäss 2 zurückgeführt werden. Auf diese Weise erhält man eine Gesamtausbeute an 2,3,5-Trimethylhydrochinon von nahezu 100%.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

In allen Beispielen werden die Oxydation und die Hydrierung wie folgt durchgeführt:

#### a) Oxydation

2,3,5-Trimethylphenol und N,N'-Äthylen-bis-(salicylidiminato)-kobalt(II) werden in N,N-Dimethylformamid gelöst und bei 70°C stark gerührt. Durch die Lösung wird Sauerstoff von Atmosphärendruck geleitet.

#### b) Hydrierung

2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon in Di-n-butyläther und Wasserstoff mit einem absoluten Druck von 3 bar in einem molaren Verhältnis von Wasserstoff zu Trimethyl-p-benzochinon von 1,25:1 werden über einen Katalysator aus 2 Gewichtsprozent Palladium auf  $\gamma$ -Aluminiumoxid geleitet. Die Temperatur der Lösung beträgt zuerst 40°C und steigt während der Reaktion auf etwa 100°C.

#### Beispiel 1

Die Lösung aus der Oxydationsstufe a) enthält 1 Gewichtsteil 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon, Dimethylformamid in einem Gewichtsverhältnis von 1:3 und 1 Mol Wasser je Mol Trimethylbenzochinon. Diese Lösung wird mit 7,6 Gewichtsteilen Di-n-butyläther bei 70°C versetzt. Es bildet sich eine einzige flüssige Phase und ein Niederschlag, der den Katalysator und polymere Nebenprodukte enthält. Der Niederschlag kann leicht abfiltriert werden. Die flüssige Phase wird dann dreimal mit je 0,67 Gewichtsteilen Wasser gewaschen. Die Di-n-butylätherlösung, die 3,23 Gewichtsteile Trimethylbenzochinon enthält, wird gemäss Stufe b) hydriert. Die Lösung wird dann auf 20°C abgekühlt, um die Kristallisation von 2,3,5-Trimethylhydrochinon einzuleiten. Das Produkt wird abfiltriert. Die Ausbeute an 2,3,5-Trimethylhydrochinon beträgt 69%, bezogen auf das als Ausgangsmaterial verwendete Trimethylphenol.

#### Beispiele 2 und 3

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass das Verhältnis von Trimethylbenzochinon zu Dimethylformamid und die Menge an zugesetztem Di-n-butyläther verschieden sind. Man erhält in jedem Fall nach der Zugabe des Di-n-butyläthers eine einzige flüssige Phase. Der Niederschlag kann leicht abfiltriert werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst

Tabelle

Beispiel	Gewichtsverhältnis Trimethylbenzochinon/Dimethylformamid	Di-n-butyläther (Gewichtsteile)	Trimethylbenzochinon/Di-n-butyläther (Gewichtsteile)	Ausbeute (%)
2	1:2	5,67	5,67	82
3	1:1,27	3,55	13,62	91

#### Vergleichsbeispiel

Es wird eine Lösung mit einem Verhältnis von 2,3,5-Trimethyl-p-benzochinon zu Dimethylformamid von 1:1 verwendet. Aus dieser Lösung wurde während der Oxydation das Wasser abgetrieben, um die Bildung einer einzigen flüssigen Phase zu erleichtern. Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass anstelle des Di-n-butyläthers 4,55 Gewichtsteile Di-isopropyläther verwendet werden. Unter diesen Bedingungen bilden sich zwei flüssige Phasen, der Niederschlag kann nicht zufriedenstellend abgetrennt werden.

Andererseits benötigt eine Lösung, die Trimethylbenzochinon und Dimethylformamid im Verhältnis 1:1 enthält, nur 2,8 Gewichtsteile Di-n-butyläther, um eine einzige flüssige Phase und einen vollständig abtrennbaren Niederschlag zu bilden.

