



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 142574

DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(51) Int. Cl.³ C 07 C 39/12
C 07 C 37/06

(21) Ansøgning nr. 1411/69 (22) Indleveret den 14. mar. 1969

(24) Løbedag 14. mar. 1969

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 24. nov. 1980

(30) Prioritet begæret fra den
15. mar. 1968, 12646/68, GB
28. okt. 1968, 51086/68, GB

(71) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, Thames House North, Mill=bank, London S.W. 1, GB.

(72) Opfinder: Christopher Stuart Elliott, Norton Hall, The Green, Norton-on-Tees, County Durham, GB.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af o-phenylphenol.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af o-phenylphenol ud fra cyklohexanon.

Det er kendt at omdanne cyklohexanon til cyklohexenyl-cyklohexanon. I DE patentskrift 857.960 beskrives en sådan fremgangsmåde, hvor en kationbytterharpiks anvendes som katalysator. I US patentskrift 3.256.334 beskrives en dampfaseproces til omdannelse af cyklohexanon under anvendelse af et alkalimetaphosphat som katalysator. I patentskriftet angives også, at det er velkendt at anvende mineralsyrer og alkali som katalysatorer ved fremgangsmåden.

I US patentskrift 2.719.863 beskrives en selvkondensation af cyklohexanon i nærværelse af forholdsvis store mængder titanalkoxid som katalysator. Hovedproduktet er cyklohexyliden-cyklohexanon og desuden dannes betydelige mængder dicyklohexyliden-cyklohexanon.

Det er kendt at fremstille o-phenylphenol ved dehydrogenering af 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon. Til dette formål var det nødvendigt at fremstille udgangsforbindelsen 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon ved en relativt krævende fremgangsmåde. En direkte videreforarbejdning til o-phenylphenol var ikke mulig, da den kendte fremgangsmåde på grund af et for højt energibehov, for dårlige udbytter, for lang reaktionstid og/eller for kompliceret gennemførelse af fremgangsmåden alt i alt var for uøkonomisk.

Basis for den foreliggende opfindelse har været ønsket om at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af o-phenylphenol ud fra det let tilgængelige udgangsmateriale cyklohexanon på økonomisk måde.

Løsningen på denne opgave består i henhold til opfindelsen i, at cyklohexanon selvkondenseres ved en temperatur på 50-250°C og ved et tryk, som holder reaktionsmediet i den flydende fase, i

i nærværelse af en katalytisk virksom mængde af et titan-, vanadium-, mangan-, kobolt-, zink-, zirkonium-, kadmium-, tin-, molybdæn- eller wolframsalt af en alifatisk carboxylsyre med indtil 20 carbonatomer eller af en naphtensyre eller
5 en polysyre henholdsvis heteropolysyre af disse metaller, såsom phosphormolybdæn- eller siliciumwolframsyre, og det dannede 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon derefter dehydrogeneres på i og for sig kendt måde i nærværelse af en ædelmetalkatalysator, såsom platin anbragt på trækul, siliciumdioxid eller alumi-
10 niumoxid eller nikkel og tin anbragt på siliciumdioxid.

Omsætningen af cyklohexanonene gennemføres fortrinsvis i nærværelse af vanadiumstearat, titanpalmitat, vanadiumoleat eller vanadiumnaphtenat som katalysator.

Mængden af katalytisk virkende metalforbindelse er hensigtsmæssigt indtil 0,5 mol metal pr. mol tilstedeværende cyklohexanon, fortrinsvis indtil 0,05 mol metal pr. mol tilstedeværende cyklohexanon, specielt i intervallet 10^{-5} - 10^{-2} mol metal pr. mol tilstedeværende cyklohexanon.
15

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes som udgangsmateriale fortrinsvis cyklohexanon, der foreligger i blanding med cyklohexanol. Udgangsmaterialet er fortrinsvis fremstillet ved oxidation af cyklohexan i nærværelse af en bærforbindelse.
20

Først ved fremstilling af o-phenylphenyl ved dehydrogenering af 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon fremstillet ifølge opfindelsen blev det muligt at fremstille o-phenylphenol syntetisk i stor teknisk målestok. Grundlaget for den foreliggende fremgangsmåde er, at der er tilvejebragt en hidtil ukendt fremgangsmåde til at fremstille et kemisk mellemprodukt, nemlig
25 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon på en let tilgængelig måde med godt udbytte. Det var ikke tidligere muligt at fremstille den teknisk værdifulde forbindelse o-phenylphenol under anvendelse af cyklohexanon som eneste udgangsmateriale på en
30

sådan måde, at man først omsætter denne forbindelse til mellemproduktet og derefter dehydrogenerer dette til o-phenylphenol. Der er derfor et generelt underskud af o-phenylphenol, specielt efter at phenolfremstillingen ud fra chlorbenzen mere og mere har vist sig at være uøkonomisk, og følgelig blev den eneste kilde til fremstilling af o-phenylphenol reduceret.

Mere end en metalforbindelse kan anvendes ved fremgangsmåden, f.eks. kan blandinger af vanadium- og titanforbindelser benyttes og også blandinger af forbindelser af det samme metal.

- 10 Særligt egnede metalforbindelser er f.eks. vanadiumstearat, titanpalmitat, vanadiumoleat og vanadiumnaphtenat. Når der anvendes et metalcarboxylat, er det hensigtsmæssigt at indføre den tilsvarende carboxylsyre i reaktionsblandingen, f.eks. kan stearinsyre tilsættes, når vanadiumstearat er katalysatoren.
- 15 Koncentrationen af carboxylsyren er fortrinvis indtil 5% vægt/vægt.

Som salte af polysyrer og heteropolysyrer kan f.eks. anvendes phosphormolybdænsyre, siliciumwolframsyre og phosphorvanadiumsyre.

- 20 Fremgangsmåden udføres i flydende fase under anvendelse af opløselige metalforbindelser, og hvis det er nødvendigt, kan der anvendes et forøget tryk, som i det mindste er tilstrækkeligt til at holde reaktionsblandingen i væskefase ved arbejdstemperaturen. Anvendelsen af heterogen væskefase er også
- 25 mulig.

Fremgangsmåden kan hensigtsmæssigt udføres ved en temperatur i intervallet 120-180°C. Cyklohexanons kogepunkt er en egnet temperatur.

- Omsætningen udføres fortrinvis under anvendelse af cyklohexanon som opløsningsmiddel, men hvis der anvendes et inaktivt opløsningsmiddel, er det ønskeligt at holde en høj
- 30

- koncentration af keton i reaktionszonen. Det er også ønskeligt, at det under processen dannede vand i størst mulig udstrækning fjernes straks, når det dannes, da en ophobning af vand i reaktionsblandingen reducerer reaktionshastigheden.
- 5 Fjernelse af det dannede vand opnås hensigtsmæssigt, når dette er muligt ved destillation af en azeotrop af ketonen og vand fra reaktionen. Cyklohexanon danner azeotroper med vand, men hvis det er nødvendigt, kan der til reaktionsblandingen sættes et inaktivt azeotropdannende middel, f.eks. toluen.
- 10 Spuling med inaktiv gas kan også anvendes for at fremme fjernelsen af vand.

Det foretrækkes, at oxygen udelukkes fra reaktionen, og at omsætningen udføres i en inaktiv atmosfære, såsom nitrogen eller argon, for at forhindre oxidation af ketonen.

- 15 Den dannede 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon dehydrogeneres let til orthophenylphenol. Dette produkt er nyttigt som fungicid og konserveringsmiddel.

Cyklohexanon fås kommercielt ved oxidation af cyklohexan med molekylært oxygen ofte i nærværelse af katalysatorer, såsom overgangsmetal- eller borforbindelser. Produktet ved denne

20 oxidation er en blanding af cyklohexanol og cyklohexanon, men da cyklohexanol er i alt væsentlig inaktiv ved de betingelser, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er det ikke nødvendigt, at den skilles fra cyklohexanon, og cyklohexanol/cyklohexanon-blandingen kan anvendes som udgangsmateriale for fremgangsmåden. De følgende eksempler tjener til

25 yderligere belysning af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

I. Kondensation af cyklohexanon til 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon.

30 Eksempel 1-8

I hvert tilfælde blev 50 g cyklohexanon opvarmet til 155°C og

atmosfærisk tryk i 190 min uden nærværelse af luft med $1,4 \times 10^{-3}$ mol metal tilsat som metalstearat. Det ved reaktionen dannede vand blev fjernet kontinuerligt ved azeotropisk destillation med cyklohexanon. Det således fjernede cyklohexanon blev ført tilbage til reaktionsblandingen, og blandingen blev analyseret ved gas-væskerkromatografi. Produktet, 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon, blev rensat ved fraktioneret destillation. Resultatet er vist i tabellen, hvor ketonomdannelsen og udbyttet af 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon er udtrykt som mol% af omsat cyklohexanon.

TABEL I

Eksempel	Anvendt metal (som stearat)	Keton- omdannelse %	Udbytte af 2-(1-cyklohexenyl)- cyklohexanon %	
15	1	Vanadium	11	94
	2	Mangan	11	94
	3	Kobolt	11	90
	4	Zirkonium	8	82
	5	Zink	9	75
20	6	Kadmium	11	70
	7	Tin	9	81
	8	Titan	34	92

Eksempel 9

50 g cyklohexanon indeholdende $1,4 \times 10^{-3}$ mol vanadium i form af vanadiumstearat blev opvarmet under tilbagesvaling uden nærværelse af luft og ved atmosfærisk tryk. Vand blev fjernet kontinuerligt fra reaktionsblandingen ved azeotropisk destillation med cyklohexanon. Reaktionstemperaturen steg, efterhånden som koncentrationen af 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon i reaktionsblandingen voksede. Efter 190 min var temperaturen 168°C , cyklohexanon omdannelsen var 40%, og udbyttet af 2-(1-

cyklohexenyl)-cyklohexanon var 94%. Efter yderligere 120 min.'s forløb var temperaturen steget til 193°C, og ketonomdannelsen og produktudbyttet var nu henholdsvis 71 og 89%.

Eksemplerne 10-12

5 I hvert af de følgende eksempler blev 50 g cyklohexanon opvarmet til 155°C i 190 min ved atmosfærisk tryk i nærværelse af katalysatoren. Det under reaktionen dannede vand blev fjernet kontinuerligt ved azeotropisk destillation med cyklohexanon. Den således fjernede cyklohexanon blev ledt tilbage til reaktionsblandingen. Reaktionsproduktet blev analyseret ved gasvæske-kromatografi. Produktet 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon blev rensat ved fraktioneret destillation. Resultaterne er anført i den efterfølgende tabel, hvor det molære udbytte af 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon er baseret på omsat cyklohexanon.

TABEL 2

Eksempel nr.	Katalysator	Mol katalysator pr. 50 g cyklohexanon (som metal)	Ketonomdannelsen %	Molært udbytte af 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon %
10	MoNAP	$14,5 \times 10^{-4}$	11	58
11	P.M.A.	$15,5 \times 10^{-4}$	28	77
12	S.W.A.	$16,1 \times 10^{-4}$	70	51

25 hvor MoNAP er molybdænnaphthenat
P.M.A. er phosphormolybdænsyre
S.W.A. er siliciumwolframsyre.

Eksempel 13-16

30 De følgende eksempler belyser krotoniseringen af cyklohexanon under anvendelse af katalytisk aktive mængder af forskellige

metalscarboxylater.

Resultaterne er angivet i tabel 3.

I hvert tilfælde blev 50 g (0,51 mol) cyklohexanon opvarmet til 155°C og under atmosfærisk tryk i 3 timer uden nærværelse af luft under tilsætning af $1,4 \times 10^{-3}$ mol metal (som metalscarboxylater). Det under reaktionen dannede vand blev fjernet kontinuerligt ved azeotropisk destillation med cyklohexanon. Den således fjernede cyklohexanon blev ført tilbage til reaktionsblandingen. Blandingen blev analyseret ved infrarød analyse og ved måling af kernemagnetisk resonans. Resultaterne er angivet i tabel 3 som mol% mængde af 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon, der er til stede i reaktionsblandingen. Da ingen af analysemetoderne kan give absolut nøjagtige resultater, foreligger der en vis uoverensstemmelse mellem de opnåede resultater, men når analyseresultaterne betragtes sammen, viser de alligevel det væsentlige.

TABEL 3

Eksempel nr.	Anvendt metalforbindelse	Mol% bestemt ved	
		Infrarød analyse	Måling af kernemagnetisk resonans
13	Koboltvalerat	35	21
14	Koboltkapronat	50	26
15	Koboltheptanoat	11	12
16	Koboltnonanoat	29	24

II. Dehydrogenering af 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon.

Eksempel 17

Det i henhold til de foregående eksempler fremstillede 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon blev dehydrogeneret ved 270°C i

en hydrogenatmosfære og under anvendelse af 5 vægt% af en katalysator bestående af trækul med 5 vægt% påført platin. Herved reagerede hele 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanonmængden, og der opnåedes et udbytte af o-phenylphenol af størrelsesordenen 85%.

P a t e n t k r a v

-
1. Fremgangsmåde til fremstilling af o-phenylphenol, k e n d e t e g n e t ved, at cyklohexanon selvkondenseres ved en temperatur på 50-250°C og ved et tryk, som holder reaktionsmediet i den flydende fase, i nærværelse af en katalytisk virksom mængde af et titan-, vanadium-, mangan-, kobolt-, zink-, zirkonium-, kadmium-, tin-, molybdæn- eller wolframsalt af en alifatisk carboxylsyre med indtil 20 carbonatomer eller af en naphten- syre eller en polysyre henholdvis heteropolysyre af disse metaller, og det dannede 2-(1-cyklohexenyl)-cyklohexanon der- efter dehydrogeneres på i og for sig kendt måde i nærværelse af en ædelmetalkatalysator.
 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører omsætningen af cyklohexanon i nærværelse af vanadiumstearat, titanpalmitat, vanadiumoleat eller vana- diumnaphtenat.
 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man tilsætter metalforbindelsen i en mængde på indtil 0,5 mol metal/mol cyklohexanon, fortrinsvis indtil 0,05 mol metal/mol cyklohexanon og specielt i intervallet fra 10^{-5} til 10^{-2} mol metal/mol cyklohexanon.
 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som udgangsmateriale anvender cyklohexanon, der foreligger i blanding med cyklohexanol.

Fremdragne publikationer:

Norsk patent nr. 107650
Tysk patent nr. 922167
USA patent nr. 2719863, 3256334.