



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 65422

C (45) Patenttiyhdistetty 10 05 1934
Patent meddelat
(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 07 C 39/15, 37/16

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	773008
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.10.77
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	11.10.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	13.04.78
(44) Nähtävöksiannon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	12.10.76
USSR(SU) 2410436	

(71) Nauchno-Issledovatel'sky Institut Rezinovykh i Latexnykh Izdely, 1
Pugachevskaya ulitsa 17, Moskva,
Sterlitamaksky Opytno-Promyshlenny Neftekhimichesky Zavod,
Sterlitamak 10, Bashkirskaya ASSR, USSR(SU)

(72) Yakov Abramovich Gurvich, Moskva, Simona Tevievna Kumok, Moskva,
Galina Grigorievna Latysheva, Moskva, Anna Isaakovna Rybak, Moskva,
Evgeny Lvovich Styskin, Moskva, Alexandr Grigorievich Liakumovich,
Kazan, Jury Ivanovich Michurov, Sterlitamak, Rufina Alexandrovna
Filipova, Novokuibyshevsk Kuibyshevskoi oblasti, Vladimir
Avgustovich Yanshevsky, Novokuibyshevsk Kuibyshevskoi oblasti,
Grigory Iosifovich Rutman, Sterlitamak, Igor Jurievich Logutov,
Sterlitamak, USSR(SU)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä 2,4,6-tri(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin
valmistamiseksi - Förfarande för framställning av 2,4,6-tri(3,5-ditert.-
-butyl-4-hydroxibensyl)mesitylen

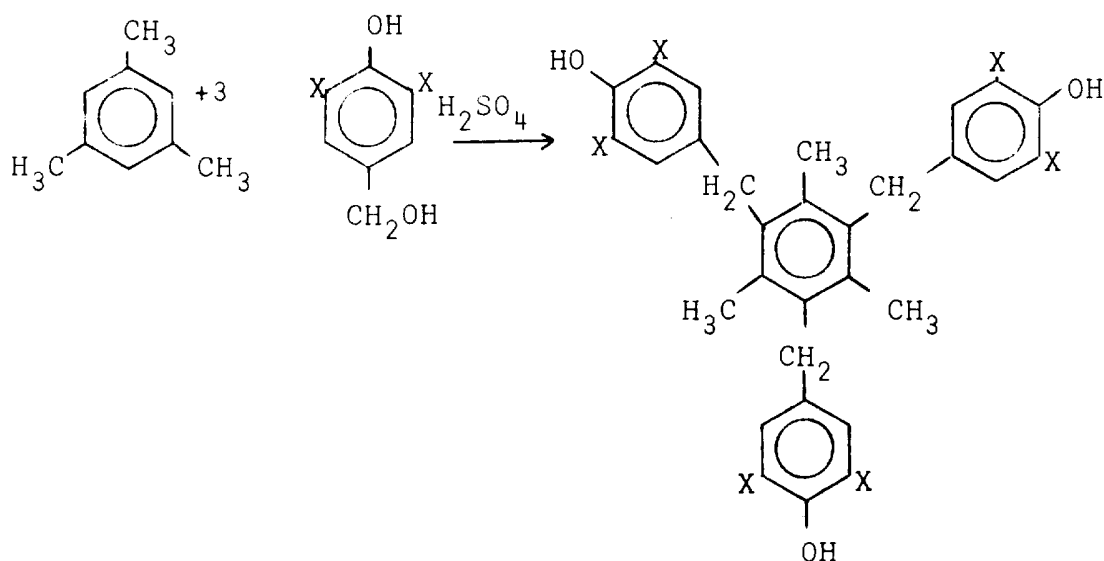
Keksinnön kohteena on menetelmä 2,4,6-tri-(3,5-ditert.-
butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin valmistamiseksi.

Mainittu 2,4,6-tri (3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)-
mesityleeni on moniytimisten fenolien ryhmään kuuluva ei-värjäävä,
myrkytön ja haihtumaton, tehokas stabilisaattori muoveja ja muita
orgaanisia tuotteita varten ja erityisesti sellaisia varten, joita
työstetään kohotetussa lämpötilassa tai joita käytetään vakuuissa
ja korkeassa lämpötilassa. Sitä käytetään laajasti esim. polyole-
fiinien, polyamidien, polyhydroksimetyleenin, polyasetaalien,
polystyreenin, fenoliformaldehydimuovien, nailonin, kumin ja muiden
polymeeriainesten stabiloimiseksi. Erityisesti luonnonvärisiä tai
vaalein sävyin värjättyjä valettuja ja suulakepuristettuja esineitä
stabiloidaan 2,4,6-tri (3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)-
mesityleenillä.

65422

2,4,6-tri-(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)-mesitylenniä käytetään eräiden lääke- ja kosmetiikkavalmisteen sekä lääke- ja elintarvikevalmisteen kanssa kosketukseen joutuvien materiaalien stabiloimiseksi.

On joitakin menetelmiä 2,4,6-tri(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin valmistamiseksi. Eräässä menetelmässä (US-patentti 3 026 264) annetaan mesityleenin reagoida 3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylialkoholin kanssa liuottimessa esim. metyleenikloridissa rikkihapon läsnäollessa seuraavasti



jossa X on $C(CH_3)_3$.

Tämä menetelmä suoritetaan seuraavasti. Liuokseen, jossa lämpötilassa $4^{\circ}C$ on 0,4 moolia 3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylialkoholia ja 0,1 moolia mesityleeniä metyleenikloridissa, Lisätään 30 minuutin aikana 6,5 moolia 80%:ista rikkihappoa. Muodostunut reaktioseosta sekoitetaan vielä kolme tuntia ja pestään neljästi vedellä neutraaliin reaktioon. Sitten metyleenikloridi haihdutetaan pois haluttu tuote kiteytetään jäännöksestä ja kiteytetään uudelleen isopentaanista. Uudelleenkiteyttämisen jälkeen tuotteen sp. on $200-200,7^{\circ}C$. Tuotteen saanto on 60 % alkyloimisaineesta laskettuna.

Tässä menetelmässä muodostuu suuri määrä happamia jätevesiä, jotka sisältävät orgaanisia liuottimia ja fenoleja. Tällaisten jätevesien puhdistaminen on varsin hankalaa.

Mainitussa menetelmässä tarvitaan melkoinen määrä rikkihappoa ja alkyloimisainetta ja halutun tuotteen saanto ei ole tyydyttävä. Lisäksi saadun tuotteen puhtaus ei ole tyydyttävä, joten tuotetta on puhdistettava edelleen. Tämä merkitsee menetelmän muut- kistumista ja tuotteen pienempää saantoa. Tässä menetelmässä käytetty alkyloimisaine eli 3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli-alkoholi ei ole helposti saatavissa. Sen synteysiin liittyy runsaasti sivutuotteita ja siten pienempi saanto.

Alalla tunnetaan toinenkin menetelmä 2,4,6-tri(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin valmistamiseksi antamalla mesityleenin ja 3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylialkoholier- esterin reagoida keskenään (GB-patentti 1 202 762). Mainittu alkyloimisaine ja mesityleeni liuotetaan metyleenikloridiin ja lisätään 80%:ista rikkihappoa typpivirrassa ja lämpötilassa 3°C suhteessa 0,5-2 moolia happoa yhtä moolia kohti mesityleeniä. Muodostunutta reaktioseosta sekoitetaan kolme tuntia lämpötilassa 10-40°C. Lisätään iso-oktaania, vesifaasi ja orgaaninen faasi pestään vedellä, 15%:isella ammoniakkiuoksella ja jälleen vedellä. Sitten metyleenikloridi haihdutetaan pois orgaanisesta faasista.

Halutun tuotteen saanto on 78-79% alkyloimisaineesta 3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylialkoholier- esteristä laskettuna.

Myös tämän menetelmän päähaittoja on suuri määrä jättevettä ja tuotteen pieni saanto.

Paras menetelmä 2,4,6-tri(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin valmistamiseksi on mesityleenin alkylointi 3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylialkoholin eettereillä ja erityisesti 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolilla tai bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylietterillä kloorialkaanissa (US-patentti 3 845 142). Tämän menetelmän mukaan reaktio suoritetaan lisäämällä vähitellen rikkihappokatalysaattoria reagenssiseokseen lämpötilassa välillä -20° ja +20°C. Muodostunut reaktioseos erotetaan haposta ja neutraloidaan emäksellä eli 5-7%:isella natriumhydroksidivesiliuoksella. Sitten vesifaasi erotetaan ja liuotin haihdutetaan pois orgaanisesta faasista.

Halutun tuotteen saanto on 60-67% teoreettisesta laskettuna alkyloimisaineesta. Tuotteen puhtaus on suurempi kuin edellä kuvatuissa menetelmissä (sp. 238-239°C). Siten lisäkiteyttäminen on tarpeeton.

Mutta tämänkin menetelmän haittoja ovat suuri jätevesimäärä ja halutun tuotteen riittämätön saanto, koska alkyloimisaineen ylimäärä on 25% (neljä moolia kolmen teoreettisen moolin asemesta moolia kohti mesityleeniä). Menetelmää toteutettaessa tämä ylimäärä on tarpeen halutun, hyvin puhtaan tuotteen saamiseksi, jossa epäpuhtautena ei juuri lainkaan ole 2,4-di(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleeniä. Mutta yli 20% 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolista tai bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylietteristä muuttuu sivutuotteeksi 4,4-metyleenibis(2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenoliksi). Tämän epäpuhtauden poistaminen halutusta tuotteesta pesemällä johtaa tuotteen saannon vähenemiseen ja pesu edellyttää suurta metanolimäärää.

Käsiteltävänä olevan keksinnön eräänä kohteena on yllä mainittujen haittojen poistaminen.

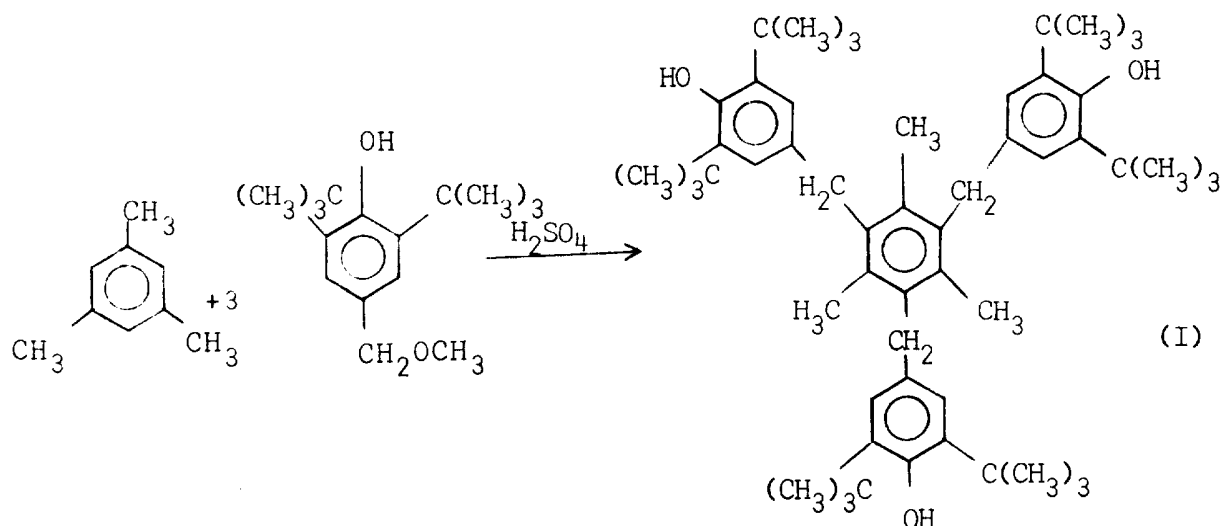
Keksinnön erityiskohteena on muuttaa alkyloimisvaiheen olosuhteita menetelmässä 2,4,6-tri(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin valmistamiseksi siten, että parannetaan halutun tuotteen saantoa ja puhtautta ja valitaan emäksinen aine, jolla voidaan estää jätevesien muodostuminen.

Tämä kohde saavutetaan keksinnön mukaisessa menetelmässä 2,4,6-tri(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin valmistamiseksi antamalla mesityleenin reagoida 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolin tai bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylietterin kanssa lämpötilassa välillä -20 ja $+20^{\circ}\text{C}$ kloorialkaaniliuottimen ja rikkihappokatalysaattorin läsnäollessa reaktioseoksen saamiseksi, jossa on happofaasi ja halutun tuotteen sisältävä orgaaninen faasi, erottamalla sitten mainitut faasit, käsittelemällä orgaanista faasia emäksisellä aineella ja erottamalla haluttu tuote poistamalla liuotin. Keksinnölle on tunnusomaista, että mesityleenin kloorialkaaniliuokseen lisätään samanaikaisesti rikkihappoa ja 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolin tai bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylietterin kloorialkaaniliuosta ja että emäksisenä aineena on käytetty kaasumaista ammoniakkia, ja että orgaanisen faasin ammoniakkikäsittelyn jälkeen ja ennen halutun tuotteen eristämistä poistetaan muodostunut ammoniumsulfaatti. Kloorialkaaniliuottimena voidaan käyttää metyleenikloridia, hiilitetrakloridia tai dikloorietaania.

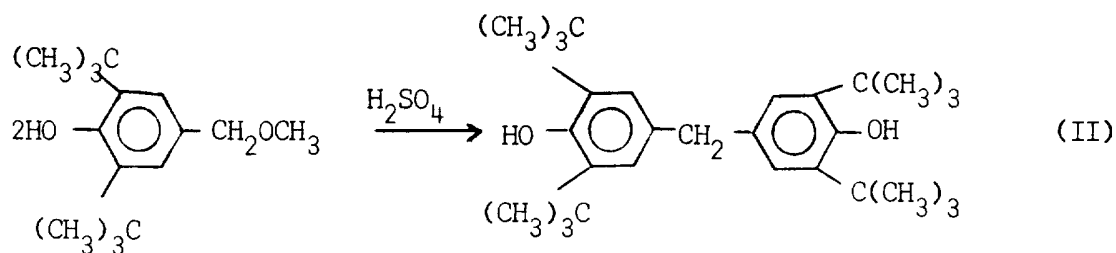
65422

Kuten yllä mainittiin menetelmä on suoritettava lämpötilassa -20° - $+20^{\circ}\text{C}$. Lämpötilan alittaessa mainitun alarajan alkylointi-reaktio hidastuu huomattavasti ja prosessin kesto pitenee. Lämpötilan ylittäessä 20°C sivutuotteiden muodostuminen kasvaa jyrkästi.

Yllä mainituissa olosuhteissa mesityleeni alkyloidaan 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolilla seuraavasti:

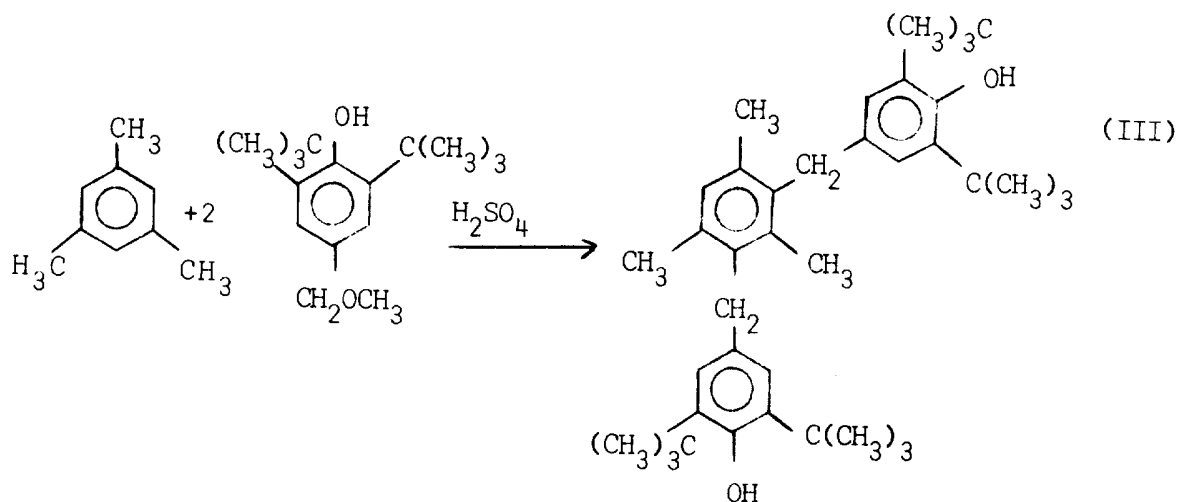


Alkyloimisaineen ylimäärä johtaa sivutuotteen 4,4-metyleeni-bis-(2,6-ditert.-butyyllifenolin) muodostumiseen seuraavasti:



Lisäksi 20°C:n ylittävä lämpötila edistää mainitun sivutuotteen muodostumista.

Vähennettäessä alkyloimisainetta alle stökiometrisen määrän muodostuu toista sivutuotetta 2,4-di-(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli).mesityyleeniä



Käytettäessä yllä mainituissa olosuhteissa alkyloimisaineena bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylietteriä muodostuu myös sivutuotteita II ja III.

Verrattuna alan aikaisempiin menetelmiin keksinnön mukainen menetelmä mahdollistaa 2,4,6-tri-(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin saamisen, jonka saanto on riittävän suuri eli 88-90 % ja puhtaus riittävän hyvä (sp. 239°-239,5°C. Keksinnön mukaista menetelmää toteutettaessa tarvitaan pieni määrä alkyloimisainetta ja rikkihappoa, mikä merkitsee alan aikaisemmissa menetelmissä muodostuneen fenolijättemäärän jyrkkää vähenemistä. Ammoniakkikaasun käyttö emäksisenä aineena estää jäteveden muodostumisen.

Menetelmä on teknisesti yksinkertainen ja se toteutetaan seuraavasti:

Osa tarvittavasta kloorialkaanista ja mesityleenistä lisätään sekoittimella, lämpömittarilla, jäähdyttimellä, kahdella tipu-
tussuppilolla ja jäähdytyskylvyllä varustettuun kolviin. Kolvin sisältö jäähdytetään haluttuun lämpötilaan. Sitten lisätään saman-
aikaisesti ja sekoittaen alkyloimisaine toisessa osassa kloorial-
kaania ja rikkihappo. Reaktiolämpötila pidetään -20° - +20°C:ssa.

Muodostuu happo- ja orgaaninen faasi. Happofaasi poistetaan erotussuppilossa ja halutun tuotteen sisältävä orgaaninen faasi lisätään sekoittimella, palautusjäähdyttimellä ja kaasunsyöttöputkella varustettuun kolviin ja käsitellään ammoniakkikaasulla. Muodostunut ammoniumsulfaatti poistetaan suodattamalla ja kloorialkaaniliuotin haihdutetaan pois jäljelle jäävästä liuoksesta.

Seuraavat erityisesimerkit selventävät käsiteltävänä olevaa keksintöä.

Esimerkki 1

Sekoittimella, lämpömittarilla, palautusjäähdyttimellä ja kahdella tiputussuppilolla varustettuun kolviin lisättiin 100 ml metyleenikloridia ja 6,84 g (0,057 moolia) mesityleeninä. Seos jäähdytettiin sekoittaen 0°C:een. Muodostuneeseen seokseen lisättiin samanaikaisesti 30-40 minuutin aikana lämpötilassa 0°-3°C 21 g (0,2 moolia) rikkihappoa ja liuosta, jossa oli 50 g (0,2 moolia) 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolia 100 ml:ssa metyleenikloridia.

Reaktioseosta sekoitettiin tässä lämpötilassa lisää 30 minuuttia. Reaktioseoksen koostumus analysoitiin kaasukromatograafisesti.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	94,2
Tuote II	5,1
Tuote III	0,7

Reaktioseos kaadettiin erotussuppiloon ja happofaasi poistettiin. Orgaaninen faasi lisättiin sekoittimella, palautusjäähdyttimellä ja kaasunsyöttöputkella varustettuun kolviin ja putken kautta johdettiin ammoniakkikaasua seoksen neutraloimiseksi. Muodostunut ammoniumsulfaatti poistettiin suodattamalla. Metyleenikloridi poistettiin jäljelle jäävästä liuoksesta tislaamalla.

Saatiin 39,1 g haluttua tuotetta eli 88,6 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 76,1 % teoreettisesta laskettuna 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolista. Sp. oli 239,1° - 239,6°C.

Suoritettiin seuraava vertailukoe.

Sekoittimella, lämpömittarilla, palautusjäähdyttimellä ja tiputussuppilolla varustettuun kolviin lisättiin 200 ml metyleenikloridia, 6,02 g (0,05 moolia) mesityleeninä ja 43,75 g (0,17 moolia)

2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolia. Seos jäähdytettiin sekoittaen 0°C:een ja lisättiin vähitellen 30 minuutin aikana 18,25 g (0,17 moolia) rikkihappoa pitäen lämpötila 0 - 3°C:ssa.

Sitten reaktioseosta sekoitettiin samassa lämpötilassa lisää 30 minuuttia.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	75,2
Tuote II	15,2
Tuote III	9,6

Sitten reaktioseos neutraloitiin 7 %:lla natriumhydroksidiliuoksella, vesikerros poistettiin ja liuotin poistettiin orgaanisesta kerroksesta tislamalla.

Saatiin 28,2 haluttua tuotetta eli 72,9 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä. Sp. oli 238,6 - 239,2°C.

Yllä olevista arvoista voidaan havaita, että lisättäessä komponentit samanaikaisesti reaktiovyöhykkeeseen halutun tuotteen saanto ja puhtaus laskevat jyrkästi sivutuotteiden huomattavan määrän johdosta.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 kolviin lisättiin 100 ml metyleenikloridia ja 7,2 g (0,06 moolia) mesityleeniiä. Seos jäähdytettiin sekoittaen 0°C:een. Muodostuneeseen seokseen lisättiin samanaikaisesti 21 g (0,2 moolia) 94 %:sta rikkihappoa ja liuosta, jossa oli 50 g (0,2 moolia) 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolia 100 ml:ssa metyleenikloridia, 30-40 minuutin aikana pitäen lämpötila 0 - 3°C:ssa. Sitten reaktioseosta sekoitettiin samassa lämpötilassa lisää 30 minuuttia. Reaktioseoksen koostumus analysoitiin kaasukromatografisesti.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	94,0
Tuote II	3,8
Tuote III	2,2

Orgaanisen ja happofaasin erotus, orgaanisen faasin neutralointi ammoniakkaasulla, liuottimen tislauksen ja tuotteen eristämisen suoritettiin kuten esimerkissä 1.

Halutun tuotteen saanto oli 41,4 g eli 89,1 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 80,2 % teoreettisesta laskettuna alkyloimisaineesta. Sp. oli 239,2-239,8°C.

Suoritettiin seuraava vertailukoe.

Sekoittimella, lämpömittarilla, palautusjäähdyttimellä ja tiputussuppilolla varustettuun kolviin lisättiin 200 ml metyleenikloridia, 50 g (0,2 moolia) 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyyli-fenolia ja 6,02 g (0,05 moolia) mesityleeniiä. Seos jäähdytettiin sekoittaen 0°C:een ja lisättiin vähitellen 30 minuutin aikana 0-3°C:ssa 22 g (0,2 moolia) rikkihappoa. Reaktioseosta sekoitettiin tässä lämpötilassa lisää 30 minuuttia.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	79,5
Tuote II	3,3
Tuote III	17,2

Reaktioseos neutraloitiin 7 %:lla natriumhydroksidiliuoksella, vesikerros poistettiin ja liuotin poistettiin orgaanisesta kerroksesta tislamalla.

Tuotteen saanto oli 30,7 g eli 79,3 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 59,5 % laskettuna 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolista. Tuotteen sp. oli 238,0 - 238,7°C.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 kolviin lisättiin 13 ml metyleenikloridia ja 1,03 g (0,0086 moolia) mesityleeniiä. Seos jäähdytettiin sekoittaen 0°C:een ja lisättiin samanaikaisesti 2,71 g (0,026 moolia) 94 %:sta rikkihappoa ja liuos, jossa oli 6,5 g (0,026 moolia) 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolia 13 ml:ssa metyleenikloridia pitäen lämpötila 0-3°C:ssa. Reaktioseoksen koostumus analysoitiin kaasukromatograafisesti.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	91,7
Tuote II	1,7
Tuote III	6,6

Reaktioseosta käsiteltiin ja haluttu tuote eristettiin kuten esimerkissä 1.

Halutun tuotteen saanto oli 5,4 g eli 81,5 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 81,0 % teoreettisesta laskettuna 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolista. Sp. oli 239,0-239,6°C.

Esimerkki 4

Esimerkin 1 kolviin lisättiin 13 ml metyleenikloridia ja 1,11 g (0,0093 moolia) mesityleeniiä. Seos jäähdytettiin sekoittaen 0°C:een ja lisättiin samanaikaisesti 2,71 g (0,026 moolia) 94 %:sta rikkihappoa ja liuos, jossa oli 6,5 g (0,026 moolia) 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksifenyyllifenolia 13 ml:ssa metyleenikloridia pitäen lämpötila 0 - 3°C:ssa.

Reaktioseosta sekoitettiin samassa lämpötilassa lisää 30 minuuttia.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	80,5
Tuote II	1,2
Tuote III	18,3

Reaktioseosta käsiteltiin ja haluttu tuote eristettiin kuten esimerkissä 1.

Halutun tuotteen saanto oli 5,1 g eli 70,9 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 76,0 % teoreettisesta laskettuna 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyyllifenolista. Sp. oli 238,9-239,4°C.

Esimerkki 5

Esimerkin 1 kolviin lisättiin 100 ml metyleenikloridia ja 7,2 g (0,06 moolia) mesityleeniiä. Seos jäähdytettiin sekoittaen 0°C:een. Muodostuneeseen seokseen lisättiin samanaikaisesti liuos, jossa oli 45 g (0,099 moolia) bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylietteriä 100 ml:ssa metyleenikloridia ja 8 g (0,08 moolia) 94 %:sta rikkihappoa pitäen lämpötila 0 - 3°C:ssa. Reaktioseosta sekoitettiin samassa lämpötilassa lisää 30 minuuttia.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	93,8
Tuote II	3,7
Tuote III	2,5

Reaktioseosta käsiteltiin ja haluttu tuote eristettiin kuten esimerkissä 1.

2,4,6-tri-(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)-mesityleenin saanto oli 40,5 g eli 87,2 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 79,2 % teoreettisesta laskettuna eetteristä. sp. oli 239,4 - 239,8°C.

Suoritettiin seuraava vertailukoe.

Esimerkin 1 kolviin lisättiin 12 ml metyleenikloridia, 2,70 g (0,006 moolia) bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylietteriä ja 0,4 g (0,003 moolia) mesityleenistä. Seos jäähdytettiin sekoittaen 0°C:een ja lisättiin vähitellen 60 minuutin aikana lämpötilassa 0-3°C 1,22 g (0,012 moolia) rikkihappoa.

Reaktioseosta sekoitettiin samassa lämpötilassa lisää 30 minuuttia.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	82,0
Tuote II	15,5
Tuote III	2,5

Halutun tuotteen saanto oli 1,86 g eli 80,2 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä.

Esimerkki 6

Esimerkin 1 kolviin lisättiin 100 ml metyleenikloridia ja 7,2 g (0,06 moolia) mesityleenistä. Seos jäähdytettiin sekoittaen -20°C:een ja lisättiin samanaikaisesti 30 minuutin aikana -20°C:ssa liuos, jossa oli 50 g (0,2 moolia) 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolia 100 ml:ssa metyleenikloridia ja 21 g (0,2 moolia) rikkihappoa. Reaktioseosta sekoitettiin 120 minuuttia samassa lämpötilassa ja otettiin näyte analyysia varten.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	82,0
Tuote II	5,6
Tuote III	12,4

Reaktioseosta käsiteltiin ja haluttu tuote eristettiin kuten esimerkissä 1.

Halutun tuotteen saanto oli 34,8 g eli 75 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 68,0 % teoreettisesta laskettuna alkyloimisaineesta. Sp. oli 238,6 - 239,3°C.

Esimerkki 7

Yllä kuvattuun kolviin lisättiin 100 ml dikloorietaania ja 7,2 g (0,06 moolia) mesityleenistä. Seos jäähdytettiin sekoittaen 12°C:een ja lisättiin vähitellen 30 minuutin aikana 12°C:ssa liuos, jossa oli 50 g (0,2 moolia) 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolia 100 ml:ssa dikloorietaania ja 21 g (0,02 moolia)

rikkihappoa. Reaktioseosta sekoitettiin edelleen 60 minuuttia samassa lämpötilassa ja otettiin näyte analyysiä varten.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	83,8
Tuote II	9,7
Tuote III	6,5

Reaktioseosta käsiteltiin ja haluttu tuote eristettiin kuten esimerkissä 1.

Halutun tuotteen saanto oli 35,2 g eli 75,8 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 68,5 % teoreettisesta laskettuna 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolista. Sp. oli 238,9-239,3°C.

Esimerkki 8

Esimerkin 1 kolviin lisättiin 100 ml hiilitetrakloridia ja 7,2 g (0,06 moolia) mesityleenistä. Seosta sekoitettiin ja samanaikaisesti lisättiin vähitellen 30 minuutin aikana 20°C:ssa liuos, jossa oli 50 g (0,2 moolia) 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolia 100 ml:ssa hiilitetrakloridia ja 21 g (0,2 moolia) rikkihappoa. Reaktioseosta sekoitettiin samassa lämpötilassa lisää 30 minuuttia ja otettiin näyte analyysiä varten.

Reaktioseoksen painoprosentuaalinen koostumus oli:

Tuote I	87,2
Tuote II	8,7
Tuote III	4,1

Halutun tuotteen saanto oli 37,4 g eli 80,5 % teoreettisesta laskettuna mesityleenistä tai 73,0 % teoreettisesta laskettuna alkyloimisaineesta. Sp. oli 238,0 - 238,7°C.

Patenttivaatimus

Menetelmä 2,4,6-tri(3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyyli)mesityleenin valmistamiseksi saattamalla mesityleeni reagoimaan 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolin tai bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylieteterin kanssa lämpötilassa välillä -20 ja $+20^{\circ}\text{C}$ kloorialkaaniliuottimen ja rikkihappokatalysaattorin läsnäollessa reaktioseoksen saamiseksi, joka koostuu happofaasista ja halutun tuotteen sisältävästä orgaanisesta faasista, minkä jälkeen mainitut faasit erotetaan, orgaanista faasia käsitellään emäksisellä aineella ja haluttu tuote eristetään poistamalla liuotin, t u n n e t t u siitä, että mesityleenin kloorialkaaniliuokseen lisätään samanaikaisesti rikkihappoa ja 2,6-ditert.-butyyli-4-metoksimetyylifenolin tai bis-3,5-ditert.-butyyli-4-hydroksibentsyylieteterin kloorialkaaniliuosta, ja että emäksisenä aineena käytetään kaasumaista ammoniakia, ja että orgaanisen faasin ammoniakikaasulla käsittelyn jälkeen ja ennen halutun tuotteen eristämistä muodostunut ammoniumsulfaatti poistetaan.

Patentkrav

Förfarande för framställning av 2,4,6-tri(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxibensyl)mesitylen genom att omsätta mesitylen med 2,6-ditert.-butyl-4-metoximetylfenol eller med bis-3,5-ditert.-butyl-4-hydroxibensyleter vid en temperatur mellan -20 och $+20^{\circ}\text{C}$ i närvaro av ett kloralkan lösningsmedel och en svavelsyrakatalysator, för erhållande av en reaktionsblandning bestående av en syrafas och en organisk fas innehållande den önskade produkten, varefter de nämnda faserna separeras, den organiska fasen behandlas med ett alkaliskt ämne och den önskade produkten isoleras genom avlägsnande av lösningsmedlet, k ä n n e t e c k n a t därav, att till mesitylenlösningen i kloralkan sätts samtidigt svavelsyra och en lösning av 2,6-ditert.-butyl-4-metoximetylfenol eller bis-3,5-ditert.-butyl-4-hydroxibensyleter i kloralkan, och att såsom alkaliskt ämne används ammoniak i gasform, och att efter behandlingen av den organiska fasen med gasformig ammoniak, och före separationen av den önskade produkten det bildade ammoniumsulfatet avlägsnas.