



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900543610
Data Deposito	20/09/1996
Data Pubblicazione	20/03/1998

Priorità	2679/95
Nazione Priorità	CH
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		

Titolo

PREPARAZIONE DEL 2, 5-BIS-(1, 1-DIMETIL-4-ESILOSSICARBONILBUTIL)- IDROCHINONE

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome: CIBA-GEIGY AG

MI 96 A 1937

di nazionalità: svizzera

con sede in: BASILEA (Svizzera)

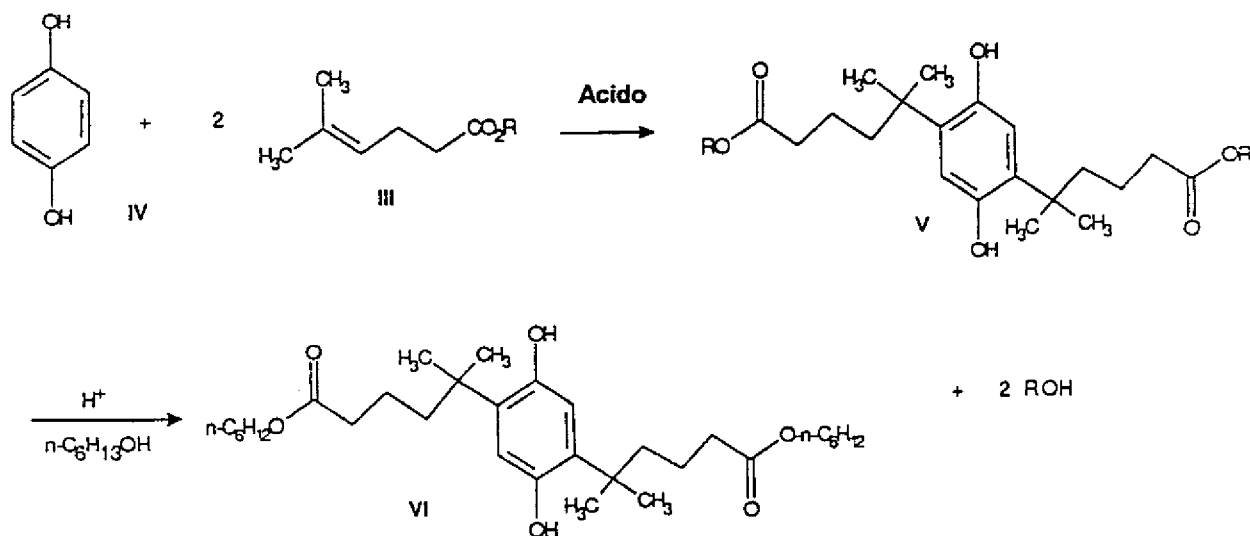
20 SET. 1936

L'invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di 2,5-bis-(1,1-dimetil-4-esilossicarbo-
nilbutil)-idrochinone avente la formula VI
rappresentata qui di seguito, mediante alchilazione
di idrochinone con l'estere avente la formula III
rappresentata qui di seguito e successiva
transesterificazione in un procedimento monostadio.

Fino ad ora, nella preparazione del prodotto
intermedio avente la formula V indicata qui di
seguito, ossia 2,5-bis-(5-(m)etossicarbonil-1,1-
dimetilbutil)-idrochinone, si è partiti dall'estere
metilico dell'acido 5-metil-5-esenoico (EP-A-0069070).
Nella preparazione e nella purificazione mediante
distillazione di questo composto di partenza si
arriva sempre nuovamente alla polimerizzazione
spontanea, in modo che, tutta la carica, viene
scartata e l'apparecchiatura deve venire ripulita con
difficoltà. Sorprendentemente, non si affrontano tali
problemi quando si parte dall'estere (m)etilico
dell'acido 5-metil-4-esenoico. Si è sviluppato un

nuovo procedimento monostadio, che decorre attraverso l'estere dell'acido 5-metil-4-esenoico di formula III. Mediante l'alchilazione e la transesterificazione, nel procedimento monostadio, si raggiunge un vantaggio di resa di circa 15% in confronto al corrispondente procedimento costituito da due stadi. Il prodotto è adatto come stabilizzante per prodotti fotosensibili (agente stabilizzante-Magenta per la fotochimica, EP-A-0 069 070. Detto prodotto è reperibile in commercio per esempio come Irgaperm®2140.

Il procedimento segue, secondo l'invenzione, lo schema di formule:



R è CH_3 oppure C_2H_5 .

L'invenzione riguarda pertanto un procedimento per la preparazione di 2,5-bis-(1,1-dimetil-4-

esilossicarbonilbutil)-idrochinone (VI), facendo reagire

A l'estere (m)etilico dell'acido 5-metil-4-esenoico (III)

con idrochinone (IV) secondo Friedel-Crafts e

B sottoponendo a transesterificazione il prodotto che si forma, ossia il 2,5-bis-(1,1-dimetil-4-(m)etossicarbonilbutil)-idrochinone (V) con esanolo direttamente nel procedimento monostadio.

Entrambi gli stadi, appartenenti allo stesso genere, del procedimento conforme all'invenzione sono l'alchilazione di Friedel-Crafts di idrochinone con composti di formula III e anche la successiva transesterificazione effettuata nel procedimento monostadio dell'estere metilico oppure dell'estere etilico con n-esanolo.

La transesterificazione è un metodo usuale della chimica organica ed è descritta per esempio in Organikum, Berlin 1986, pagina 388, e in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Vol.5/1, Stuttgart/New York 1985, pagina 703 e seguenti.

Come catalizzatori per la transesterificazione sono adatti acidi come gli acidi di Brönsted indicati qui di seguito in relazione con lo stadio A, in particolare l'acido p-toluensolfonico oppure l'acido

solforico. Anche in condizioni alcaline, si può effettuare la transesterificazione, per esempio si può effettuare la catalisi con idrossidi, carbonati oppure bicarbonati di metalli alcalini, con alcoolati di metalli oppure con scambiatori di anioni. Inoltre, sono adatti alcanolati di titanio(IV) e sali di tallio(I). L'alcool superiore viene impiegato opportunamente in eccesso e l'alcool inferiore viene distillato. Si opera in generale a temperature relativamente blande comprese tra circa 20°C e circa 120°C. Come solventi sono adatti usualmente gli alcoli superiori stessi, inoltre, in casi particolari, sono adatti solventi inerti nelle condizioni di reazione come idrocarburi clorurati ed anche solventi aprotici come esametiltrisammide dell'acido fosforico. Poichè, secondo l'invenzione, si tratta di un procedimento monostadio, nello stadio A e nello stadio B si impiega il medesimo solvente. Come alternativa, dopo lo stadio A si può allontanare il solvente.

Le condizioni dell'alchilazione di Friedel-Crafts (stadio A) sono descritte esaurientemente in EP-A-0069068 e in EP-A-0106799. Per esempio, essa avviene a temperature di 20°C fino a 170°C,

preferibilmente a 100-150°C, con catalisi di acidi di Brönsted, terre acide oppure acidi di Lewis.

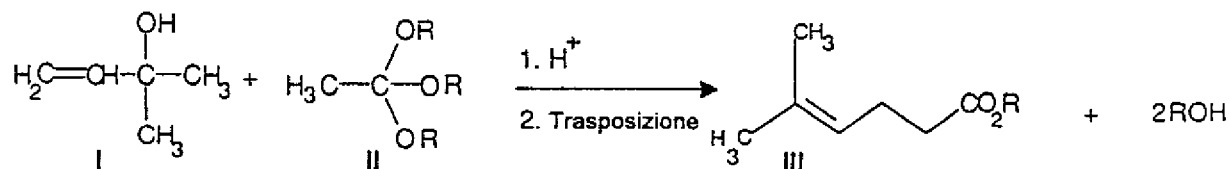
Adatti acidi di Lewis sono per esempio cloruro di ferro(III), cloruro di alluminio, fenossido di alluminio, trifluoruro di boro oppure cloruro di stagno(IV). Come acidi di Brönsted si prendono in considerazione, oltre ad acidi minerali come acido cloridrico, acido perclorico ed acido solforico, acidi inorganici sostituiti come acido metansolfonico ed acido etansolfonico, acido p-toluensolfonico, acidi organici come acido dicloroacetico, acido tricloroacetico oppure acido trifluoroacetico e altri ancora. Terre acide vengono descritte qui di seguito più dettagliatamente. Catalizzatori preferiti per l'alchilazione qui descritta sono acido solforico e acido para-toluensolfonico.

Si impiegano opportunamente due o più moli di estere per ogni mole di idrochinone.

Si può operare con solventi oppure senza solventi. Solventi usuali sono idrocarburi come benzolo, cicloesano oppure eptano. Si possono impiegare anche miscele metanolo/acido solforico. In questo caso, il solvente serve anche come catalizzatore. Come indicato sopra, anche in questo caso, per il procedimento monostadio, vale il fatto

che, opportunamente, per lo stadio A e per lo stadio B si impiega il medesimo solvente oppure si impiega la medesima miscela di solventi.

In una forma di realizzazione preferita, l'estere di partenza III viene preparato mediante reazione di 2-idrossi-2-metil-3-butene (I) con tri(m)etilortoacetato (II) in presenza di un catalizzatore acido.



Questa reazione può venire effettuata per esempio nelle condizioni descritte in JP-A-52-111513.

La temperatura di reazione opportunamente è compresa tra 0°C e 170°C, preferibilmente tra 50°C e 150°C, in particolare tra 100°C e 120°C. La reazione può venire effettuata in presenza e anche in assenza di un solvente. Come solventi si possono impiegare per esempio idrocarburi alchil-aromatici (toluolo, xiloli, tetralina), idrocarburi aromatici alogenati oppure nitrati (clorobenzolo, nitrobenzolo), eteri (diossano, tetraidrofurano, dietilenglicoldimetil eteri, trietilenglicoldimetil eteri) oppure cloroalcani (diclorometano, cloroformio, tetraclorometano). Si possono impiegare l'ortoestere II e l'alcool allilico

I nel rapporto molare 1:5 fino a 10:1, preferibilmente 1:1 fino a 8:1. Preferibilmente, si effettua la reazione senza solvente con un eccesso di un estere trialchilico di un acido ortocarbossilico. Si è rivelato particolarmente adatto un rapporto molare II:I di 6:1, e l'ortoestere che serve come solvente in eccesso può venire recuperato mediante distillazione dopo che è terminata la reazione e può venire nuovamente impiegato senza problemi di qualità.

Nel corso della reazione, l'alcool che si forma viene opportunamente distillato.

Adatti catalizzatori acidi sono acidi organici oppure acidi inorganici aventi un valore-pKs di circa 1,5-5, preferibilmente quelli aventi un valore-pKs di 2,5 fino a 4,5 in particolare di 4,0 fino a 4,5, in particolare acido acetico, acido propionico e acido benzoico.

In generale, come catalizzatori, si prendono in considerazione per esempio i seguenti acidi:

acidi organici come acido acetico, acido propionico, acido benzoico, acido 2,6-dimetilbenzoico, acido 2,4,6-trimetilbenzoico (acido mesitilencarbossilico), acido ascorbico, acido citrico, 2,4-dinitrofenolo, acidi minerali e sali

acidi come acido borico, acido fosforico, fosfato biacido di potassio, fosfato biacido di sodio, acidi fissati a supporti (scambiatori di ioni acidi ivi comprese zeoliti), terre acide oppure silicati stratificati naturali oppure sintetici.

Adatte resine scambiatrici di ioni sono per esempio resine stirolo-divinilbenzolo, che portano gruppi solfonici, come per esempio Amberlite 200® e Amberlyst® della Rohm und Haas oppure Dowex 50® della Dow Chemical; resine scambiatrici di ioni perfluorurate come per esempio Nafion H® della DuPont oppure altre resine scambiatrici di ioni superacide come descritte da T. Yamaguchi, Applied Catalysis, 61, 1-25 (1990) oppure M. Hino et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 851-852.

Adatte Zeoliti sono per esempio quelle che sono ampiamente diffuse nella chimica del petrolio come catalizzatori di "Cracking" e che sono note come ossidi di silicio e alluminio cristallini con diversa struttura cristallina. Particolarmente adatte sono la Faujasite della Ditta Union Carbide, per esempio Zeolith X®, Zeolith Y® e Zeolith Y® ultrastabile; Zeolith Beta® e Zeolith ZSM-12® della Ditta Mobil Oil Co.; e Zeolith Mordenit® della Ditta Norton.

Adatti silicati stratificati naturali vengono indicati anche come "terre acide" e sono per esempio bentoniti oppure montmorilloniti che vengono degradate in grande scala tecnica, macinate, trattate con acidi minerali e calcinate. Silicati stratificati che si trovano in natura particolarmente adatti sono i tipi Fulcat® della Ditta Laporte Adsorbents Co., come per esempio Fulcat 22A®, Fulcat 22B®, Fulcat 20® oppure Fulcat 40®; oppure i tipi Fulmont® della Ditta Laporte Adsorbents Co., come per esempio Fulmont XMP-3® oppure Fulmont XMP-4®. Un catalizzatore particolarmente preferito per il procedimento conforme all'invenzione è Fulcat 22B®, una montmorillonite attivata con acido contenente 4% di umidità libera e avente un titolo in acido di 20 mg KOH/g. Gli altri tipi di Fulcat® sono anch'essi da sistemare in questa classe preferita poichè si hanno soltanto lievi differenze tra i singoli tipi, per esempio nel numero dei centri acidi.

Silicati stratificati modificati vengono indicati anche come "Pillared Clays" e derivano dai silicati stratificati che si trovano in natura descritti sopra, contenendo, tra gli strati di silicato, ancora, ossidi per esempio di zirconio, ferro, zinco, nichel, cromo, cobalto oppure magnesio

oppure elementi delle terre rare. Questo tipo di catalizzatore è descritto in letteratura per esempio da J. Clark et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 1353-1354, è ampiamente diffuso, però viene preparato soltanto da pochissime Ditte. Silicati stratificati modificati particolarmente preferiti sono per esempio Envirocat EPZ-10®, Envirocat EPZG® oppure Envirocat EPIC® della Ditta Contract Chemicals.

L'esempio di realizzazione che segue illustra più dettagliatamente l'invenzione.

Esempio: Preparazione del 2,5-bis-(1,1-dimetil-4-esilossicarbonilbutil)-idrochinone

A 720,9 g di trimetilortoacetato in un pallone a più colli da 1500 ml con refrigerante a riflusso, agitatore, termometro e ponte di Claisen si aggiungono 86,1 g di 2-idrossi-2-metil-3-butene. Dopo aggiunta di 4,0 g di acido benzoico come catalizzatore si riscalda sotto agitazione a circa 100°C e si termostata il refrigerante a riflusso a 65°C.

La miscela di reazione viene mantenuta a riflusso per un totale di circa 8 ore. Il metanolo che si forma viene distillato in modo continuo attraverso il ponte di Claisen termostatato a 65°C. Ad intervalli di 2 ore si raffredda per breve tempo a

95°C e si aggiungono di volta in volta ulteriori 2,0 g di catalizzatore. Verso la fine della reazione, la temperatura aumenta a circa 112°C. Il prodotto viene quindi liberato dal trimetilortoacetato in eccesso mediante distillazione sotto vuoto e viene purificato mediante distillazione frazionata. Quantità totale del trimetilortoacetato recuperato mediante distillazione: circa 620 g. Quando la distillazione è terminata, si raffredda a 20-25°C e si purifica il prodotto grezzo ottenuto mediante distillazione frazionata. Si ottengono circa 125 g di prodotto sotto forma di un liquido incolore avente odore di frutta, p.e.: 83°C/50 mbar (160°C/1000 mbar); densità: 0,917/25°C. Resa: circa 121 g di estere metilico dell'acido 5-metil-4-esenoico, corrispondente a 84% del teorico, riferito al 2-metil-3-buten-2-olo.

44 g di idrochinone, 113,9 g di estere metilico dell'acido 5-metil-4-esenoico e 20 g di eptano/metanolo 95:5 vengono mescolati e vengono trattati sotto agitazione, in controcorrente di azoto, a temperatura ambiente, con 7 g di acido solforico (al 98%). La sospensione viene riscaldata a 90°C nel corso di circa 30 minuti. Si mantiene la miscela di reazione a lieve riflusso fino a che la cristallizzazione inizia. L'inizio della cristallizzaz

zione avviene dopo circa 20-25 minuti. Terminata la cristallizzazione, la sospensione diventa rapidamente densa. Nel corso di 10-15 minuti si aggiungono goccia a goccia 40 g di eptano/metanolo 95:5 in modo che la sospensione cristallina rimanga ben agitabile.

La sospensione di colore nocciola, densa, viene mantenuta a riflusso ancora per 7 ore a 85-88°C, quindi, tramite un imbuto gocciolatore, sotto agitazione, si aggiungono goccia a goccia 182 g di 1-esanolo.

Il refrigerante a riflusso viene termostatato a 65°C.

La sospensione fluida, ben agitabile, viene riscaldata a 100-105°C e inizia la distillazione del metanolo, che viene fatta proseguire a pressione normale fino a 105°C. Quindi, si applica un leggero vuoto e si distilla la rimanente miscela metanolo/eptano fino a che si raggiungono 105°C/500 mbar.

Dopo scambio del recipiente di raccolta, la pressione viene fatta diminuire cautamente a 100 mbar e viene mantenuta in totale per 3 ore a 100-105°C. Quindi, si aggiungono ulteriori 99 g di 1-esanolo. Si riscalda a 100-105°C e si mantiene per 2 ore a 100-105°C/100 mbar.

Terminata la transesterificazione, il 1-esanolo in eccesso viene distillato ad una temperatura massima di 105°C/10 mbar (vuoto finale). Quantità totale di distillato: circa 170 g.

Il contenuto del pallone viene raffreddato a 85-80°C e si fanno colare 180 g di eptano (miscela di isomeri), mantenendo la temperatura a 70°C. In questa soluzione si fanno colare uno dopo l'altro 100 ml di acqua deionizzata e 10,5 g di idrossido di sodio (soluzione al 30%). Si agita per 30 minuti a 70°C, si lascia a sè per la separazione di fasi e si separa la fase inferiore. A 70°C, sotto agitazione, si aggiungono 100 ml di acqua deionizzata e 4,4 g di ditionito di sodio. Si agita ancora per 1 ora a 70°C, si lascia a sè per la separazione di fasi e quindi si separa nuovamente la fase inferiore.

Si fanno colare nuovamente 100 ml di acqua deionizzata sotto agitazione, si agita ancora per 1 ora a 70°C, si lascia a sè per la separazione di fasi e si separa la fase inferiore.

La soluzione organica di prodotto viene quindi disidratata usando il separatore di acqua e viene inoculata a 50°C con alcuni cristalli di 2,5-bis-(1,1-dimetil-4-esilossicarbonilbutil)-idrochinone.

Si lascia nuovamente raffreddare, fino a che la cristallizzazione inizia. Il prodotto viene isolato attraverso un imbuto di Büchner, il pannello di filtrazione viene lavato quindi con una miscela fredda di eptano/metanolo e viene essiccato nell'essiccatore a 45°C.

Resa: 171 g di 2,5-bis-(1,1-dimetil-4-esilossicarbonilbutil)-idrochinone, punto di fusione 159-161°C.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di 2,5-bis-(1,1-dimetil-4-esilossicarbonilbutil)-idrochinone (VI), caratterizzato dal fatto che

A si fa reagire l'estere (m)etilico dell'acido 5-metil-4-esenoico(III) con idrochinone (IV) secondo Friedel-Crafts e

B si sottopone a transesterificazione il prodotto ottenuto, ossia il 2,5-bis-(1,1-dimetil-4-(m)etossicarbonilbutil)-idrochinone (V) direttamente nel procedimento monostadio con esanolo.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, nel quale l'alcool che si forma come sottoprodotto viene allontanato dalla miscela di reazione mediante distillazione.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, nel quale l'alchilazione A di Friedel-Crafts viene effettuata a 80-100°C in presenza di acido solforico concentrato come catalizzatore.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, nel quale la transesterificazione B viene catalizzata con acido solforico.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, per la preparazione dell'estere (m)etilico dell'acido 5-metil-4-ese

noico (III), si fa reagire il 2-idrossi-2-metil-3-butene (I) con trimetilortoacetato o con trietilortoacetato (II) in presenza di un catalizzatore acido.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, nel quale si effettua la reazione senza ulteriore solvente.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 5, nel quale il catalizzatore acido è un acido avente un valore del pK compreso tra 1,5 e 5.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 5, nel quale il catalizzatore acido è acido benzoico oppure è acido propionico.

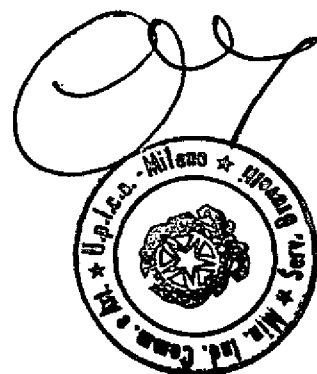
9. Procedimento secondo la rivendicazione 5, nel quale i composti di formule I e II vengono impiegati nel rapporto molare di 5:1 fino a 1:10.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 5, nel quale la temperatura di reazione è compresa tra 100°C e 120°C.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

I MANDATARI
(firma)

A. Lappella
(per sé e per gli altri)



Tr. 923/C/vf