



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 47/565

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

625 497

(21) Gesuchsnummer: 15732/76

(22) Anmeldungsdatum: 14.12.1976

(30) Priorität(en): 15.12.1975 GB 51286/75

(24) Patent erteilt: 30.09.1981

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1981

(73) Inhaber:
Imperial Chemical Industries Limited, London
SW1 (GB)

(72) Erfinder:
Geoffrey Ernest Beswick,
Blackley/Manchester/Lancs (GB)

(74) Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

(54) Verfahren zur Herstellung von o-Hydroxybenzaldehyden.

(57) Ein 2-Arylaminomethylphenol wird zum entsprechenden 2-Hydroxybenzylidenarylaminoxydiert. Dieses wird zum entsprechenden o-Hydroxybenzaldehyd hydrolysiert. Alle diese Verbindungen können im Phenol- bzw. Benzolring durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sein. Die Oxydation und Hydrolyse können in einem Arbeitsgang ausgeführt werden.

Alternativ wird ein entsprechendes 3,4-Dihydro-3-aryl-1,3,2H-benzoxazin oxydiert. Dabei entsteht das 2-Arylaminomethylphenol. Dieses wird in situ zum 2-Hydroxybenzylidenarylaminoxydiert. Das letztere wird zum o-Hydroxybenzaldehyd hydrolysiert.

o-Hydroxybenzaldehyde sind z.B. Duft- und Aromastoffe. Die aus den alkylsubstituierten o-Hydroxybenzaldehyden erhältlichen Oxime sind für hydrometallurgische Extraktionsverfahren geeignet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von o-Hydroxybenzaldehyden, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 2-Arylaminomethylphenol, das gegebenenfalls im Phenolring durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist, zum entsprechenden gegebenenfalls substituierten 2-Hydroxybenzylidenarylaminoxydiert und dieses zum entsprechenden gegebenenfalls substituierten o-Hydroxybenzaldehyd hydrolysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydation unter Verwendung eines Salzes eines Metalls in einem seiner höheren Wertigkeitsstufen ausführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydation in einem wässrigen Medium unter sauren Bedingungen ausführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydation bei einer Temperatur von 40 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, ausführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Oxydationsstufe so viel Oxydationsmittel verwendet, dass mindestens 1 Gramm-atom Sauerstoff pro Gramm-atom 2-Arylaminomethylphenol vorhanden ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Oxydationsstufe ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse durch Erhitzen mit einer wässrigen Säure, deren Konzentration grösser ist als diejenige in der Oxydationsstufe, ausführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse bei einer Temperatur von 20 bis 100°C ausführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der für die Hydrolyse verwendeten Säure 1 bis 6 Mol je Mol Alkylphenol, aus welchem das substituierte 2-Arylaminomethylphenol hergestellt wurde, beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolysestufe in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels ausführt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Oxydation und Hydrolyse in einem Arbeitsgang ausführt, wobei man eine Säure mit einer Konzentration, die für die vollständige Hydrolyse zum o-Hydroxybenzaldehyd erforderlich ist, verwendet.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Arylaminomethylphenol auf einem p-substituierten Monoarylamino basiert.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das als Ausgangsmaterial verwendete 2-Arylaminomethylphenol auf einem p-Alkylphenol basiert, dessen Alkylgruppe 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält, und dass das Endprodukt ein p-Alkyl-o-hydroxybenzaldehyd ist, dessen Alkylgruppe 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält.

14. Verfahren zur Herstellung von o-Hydroxybenzaldehyden, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass man (1) ein 3,4-Dihydro-3-aryl-1,3,2H-benzoxazin, das gegebenenfalls im Benzolring durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist, oxydiert, wobei ein entsprechendes 2-Arylaminomethylphenol, das gegebenenfalls im Phenolring durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist, entsteht und in situ zum entsprechenden gegebenenfalls substituierten 2-Hydroxybenzylidenarylaminoxydiert wird, und (2) die-

ses dann zum entsprechenden gegebenenfalls substituierten o-Hydroxybenzaldehyd hydrolysiert,

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyarylaldehyden, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sind.

o-Hydroxybenzaldehyde sind beispielsweise brauchbar als 10 Duft- und Aromastoffe und als Zwischenprodukte für die Herstellung der entsprechenden Oxime, die im Falle von alkylsubstituierten o-Hydroxybenzaldehyden für hydrometallurgische Extraktionsverfahren geeignet sind.

Die Umsetzung von Formaldehyd mit einer Carbonyl-15 verbindung und einem primären oder sekundären Amin (die Mannich-Synthese) ist bekannt. Z.B. wird in «Formaldehyde» von J. Frederic Walker, 3. Aufl. (1964), Reinhold Publishing Corporation, Seiten 319 bis 321, die Herstellung von p-Hydroxydimethylbenzylamin durch Umsetzung von Dimethylamin, 20 Formaldehyd und Phenol beschrieben. Jedoch wird die erfindungsgemässe Herstellung von o-Hydroxybenzaldehyden durch Oxydation und anschliessende Hydrolyse eines 2-Arylaminomethylphenols, das zweckmässig mittels einer solchen Mannich-Reaktion hergestellt werden kann, durch den Stand 25 der Technik nicht nahegelegt.

Die erfindungsgemässen Verfahren sind in den Patentansprüchen 1 und 14 definiert.

Die Oxydationsstufe kann durch Luftoxydation ausgeführt werden; es wird jedoch bevorzugt, herkömmliche Oxy-30 dationsmittel zu verwenden, wie z.B. Salze von Metallen in einem ihrer höheren Wertigkeitszustände, beispielsweise Eisen(III)-sulfat, Kupfer(II)-sulfat, Mangansalze, die in situ aus Mangandioxyd und Schwefelsäure gebildet werden, sowie davon abgeleitete Komplexsalze, beispielsweise Kalium-35 ferricyanid, und auch oxydierende Säuren, beispielsweise Salpetersäure, und Salze von oxydierenden Säuren, beispielsweise Ammoniumpersulfat und Kaliumpermanganat.

Es wird bevorzugt, die Oxydation in wässrigen Medien unter sauren Bedingungen, wie z.B. in verdünnter Schwefel-40 säure, auszuführen. Bevorzugte Temperaturen für die Oxydation sind 70 bis 100°C, doch können gegebenenfalls auch Temperaturen ausserhalb dieses Bereichs, beispielsweise 40 bis 70°C, verwendet werden.

Die Menge des Oxydationsmittels wird vorzugsweise so 45 gewählt, dass mindestens ein Gramm-atom Sauerstoff pro Gramm-atom 2-Arylaminomethylphenol vorhanden ist.

Gegebenenfalls kann die Oxydationsstufe in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, wie z.B. 50 eines Kohlenwasserstoffs, beispielsweise Cyclohexan, ausgeführt werden. Falls das 2-Arylaminomethylphenol in Gegenwart eines solchen Lösungsmittels hergestellt worden ist, kann das 2-Arylaminomethylphenol in dem Lösungsmittel ohne Isolierung weiter verwendet werden.

55 Die Hydrolysestufe kann durch Erhitzen mit einer wässrigen Säure mit einer Konzentration, die vorzugsweise grösser ist als diejenige in der Oxydationsstufe, ausgeführt werden. Beispielsweise kann Schwefelsäure, die mehr als einnormal ist, verwendet werden. Andere starke Säuren mit ver-60 gleichbaren Konzentrationen in Wasser können ebenfalls verwendet werden.

Die bevorzugte Hydrolysetemperatur liegt zwischen 20 und 100°C, doch können Temperaturen über 100°C unter Druck angewandt werden.

65 Die Säuremenge liegt zweckmässig im Bereich von 1 bis 6 Mol je Mol Alkylphenol, aus welchem das substituierte 2-Arylaminomethylphenol hergestellt wurde. Die Verwendung von weniger oder verdünnterer Säure kann zu einer

unvollständigen Hydrolyse führen, wenn nicht übermäßig lange Reaktionszeiten angewendet werden.

Die Hydrolysestufe kann wie die Oxydationsstufe in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, wie z.B. eines Kohlenwasserstoffs, beispielsweise Cyclohexan, ausgeführt werden, wodurch es in geeigneten Fällen möglich ist, das Reaktionsgemisch aus der Stufe 1 ohne irgendeine Abtrennungsoperation in der Stufe 2 zu verwenden.

Falls ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel vorhanden ist und die Hydrolysestufe langsam verläuft, kann es erwünscht sein, diese Stufe durch Erhitzen mit der Säure in Gegenwart eines zusätzlichen mit Wasser mischbaren Lösungsmittels, wie z.B. 2-Äthoxyäthanol, durchzuführen oder zu Ende zu führen.

Die Oxydation und Hydrolyse können in einen Arbeitsgang ausgeführt werden, indem man eine Säure mit einer Konzentration, die für die vollständige Hydrolyse erforderlich ist, wie z.B. 1-normale bis 12-normale Schwefelsäure, verwendet, wobei das 2-Hydroxybenzylidenarylam in dem Masse, wie es gebildet wird, zum o-Hydroxybenzaldehyd hydrolysiert wird.

Das Produkt kann zweckmäßigerweise isoliert werden, indem man das Reaktionsgemisch nach der Hydrolysestufe mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel extrahiert und hierauf das Lösungsmittel aus dem Extrakt entfernt, beispielsweise durch Erhitzen unter vermindertem Druck. Bei diesem Verfahren kann das Lösungsmittel, wie z.B. Cyclohexan, das in der Hydrolysestufe vorhanden war, verwendet werden.

Wenn es beabsichtigt ist, den o-Hydroxybenzaldehyd zur Herstellung des entsprechenden Oxims zu verwenden, ist es oftmals zweckmäßig, das Oxim ohne Isolierung des o-Hydroxybenzaldehyds durch Umsetzung des rohen Produkts mit Hydroxylamin herzustellen.

Die 2-Arylaminomethylphenole können leicht hergestellt werden, indem man ein Phenol oder Alkylphenol mit einer freien o-Stellung, ein Arylamin und Formaldehyd oder einen Formaldehydvorläufer oder Formaldehydbildner, wie z.B. Paraform, 1,3,5-Trioxan, die Formaldehyd/Bisulfit-Verbindung oder Methylal, miteinander umsetzt. Die Reaktion kann so ausgeführt werden, dass man die Reaktionsteilnehmer allein oder in einem Lösungsmittel erhitzt. Das Lösungsmittel kann beispielsweise ein Alkohol, wie z.B. Methanol, Äthanol oder Isopropanol, oder ein aromatisches Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, oder Essigsäure sein. Es wird jedoch bevorzugt, ein wässriges Medium zu verwenden. Gegebenenfalls kann ein heterogenes Lösungsmittelsystem verwendet werden, das aus einem wässrigen Medium und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie z.B. einem Kohlenwasserstoff, beispielsweise Cyclohexan, besteht.

Es wird bevorzugt, neutrale oder schwach alkalische Bedingungen und Puffer, wie z.B. Natriumacetat oder Natriumcarbonat, zu verwenden; es kann jedoch auch ein Säuremedium verwendet werden, insbesondere wenn der Formaldehyd in Form von Methylal verwendet wird. Gegebenenfalls kann das Arylamin in Form eines Salzes, wie z.B. als Sulfat, zugegeben werden; in diesem Fall wird es bevorzugt, ein säurebindendes Mittel, wie z.B. Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd, zuzugeben, um das Arylamin in Freiheit zu setzen.

Zweckmäßige Temperaturen für die Herstellung des 2-Arylaminomethylphenols sind 20 bis 100°C.

Die Anwendung einer zu hohen Temperatur oder einer zu langen Reaktionszeit kann zu einer unerwünschten Bildung von Bis-(arylaminomethyl)-phenolen führen.

Normalerweise sind äquimolare Mengen oder etwas weniger, beispielsweise 0,8 Mol, Arylamin und Formaldehyd, bezogen auf das Phenol, erforderlich. Es wird bevorzugt,

einen Überschuss, zweckmäßigerweise bis zu 100%, eines jeden dieser Reaktionspartner zu verwenden. Das Molverhältnis von Arylamin zu Formaldehyd ist im wesentlichen äquimolar; es kann jedoch ein kleiner Überschuss eines der beiden Reaktionspartner toleriert werden. In einigen Fällen kann es sogar erwünscht sein, einen Überschuss von bis zu 100% Formaldehyd zu verwenden. Unter den letzteren Bedingungen wird das 2-Arylaminomethylphenol durch den überschüssigen Formaldehyd zumindest teilweise in das entsprechende 3,4-Dihydro-3-aryl-1,3,2H-benzoxazin umgewandelt und wird die Bildung von Bis-(arylaminomethyl)-phenolen verringert. Die 3,4-Dihydro-3-aryl-1,3,2H-benzoxazine werden jedoch unter den Bedingungen der Oxydationsstufe in die entsprechenden 2-Arylaminomethylphenole umgewandelt und können deshalb anstelle von 2-Arylaminomethylphenolen oder als Ersatz eines Teils der 2-Arylaminomethylphenole in der Oxydationsstufe des Verfahrens verwendet werden.

Beispiele für geeignete Arylamine sind Anilin, o-Anisidin, p-Toluidin, p-Chloranilin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, p-Phenylendiamin und N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine. Die Hydrolysestufe verläuft leichter, wenn eines der p-Phenylendiamine verwendet wird, doch wird es aus wirtschaftlichen Gründen üblicherweise bevorzugt, ein Monoamin, insbesondere ein p-substituiertes Monoamin, beispielsweise p-Toluidin, zu verwenden.

Phenol selbst und jedes beliebige Alkylphenol mit einer freien o-Stellung kann verwendet werden, doch eignen sich 2-Arylaminomethylphenole, die unter Verwendung von p-Alkylphenolen hergestellt wurden, besonders für die Herstellung von 5-Alkyl-2-hydroxybenzaldehyden. Geeignete p-Alkylphenole sind beispielsweise p-Cresol und p-tert-Butylphenol, insbesondere aber p-Alkylphenole, deren Alkylgruppe 5 oder mehr Kohlenstoffatome und vorzugsweise 7 bis 12 Kohlenstoffatome enthält und die aus Phenolen durch Alkylierung mit Olefinen und Olefingemischen, wie z.B. mit Gemischen von Heptenen oder Propylentrimern, erhalten werden. Die Oxime der p-Alkyl-2-hydroxybenzaldehyde, die sich von diesen Alkylphenolen ableiten, eignen sich besonders für hydrometallurgische Extraktionsverfahren. Die p-Alkyl-2-hydroxybenzaldehyde können kleine Mengen von p-Alkylphenolen enthalten, doch haben diese keinen schädlichen Einfluss auf solche Extraktionsverfahren, weshalb bei einer solchen Anwendung eine weitere Reinigung unnötig ist.

Im Falle von Alkylphenolen, deren Alkylgruppe 5 oder mehr Kohlenstoffatome enthält, sind die daraus hergestellten 2-Arylaminomethyl-4-alkylphenole, 3,4-Dihydro-3-aryl-1,3,2H-benzoxazine und Alkyl-2-hydroxybenzylidenarylamine neue Verbindungen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, worin alle Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen sind, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

11 Teile 4-Nonylphenol (handelsübliches Produkt, das durch Alkylierung von Phenol mit Propylentriern erhalten worden ist), 13,1 Teile 4-Amino-N,N-diäthylanilinsulfat, 4 Teile 37%ige Formaldehydlösung und 35 Teile Cyclohexan wurden unter Rühren in einen Glasbehälter eingebracht, und eine Lösung von 10,6 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat wurde im Verlauf von 15 Minuten zugegeben. Das Gemisch wurde auf eine Temperatur von 40°C erhitzt und 21 Stunden lang auf 38 bis 42°C gehalten. Die Cyclohexanschicht, die aus einer Lösung der Mannich-Base 2-(4-Diäthylaminophenylaminomethyl)-4-nonylphenol bestand, wurde abgetrennt, mit 50 Teilen Wasser gewaschen und zusammen mit einer Lösung von 6,5 Teilen Schwefelsäure in 50 Teilen Wasser

in einen Kolben eingebracht. Eine Lösung von 20 Teilen wasserfreiem Eisen(III)-sulfat in 20 Teilen Wasser wurde zugegeben und das Gemisch wurde unter Rühren auf 30°C erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, dann auf 60°C erhitzt und 2 st bei dieser Temperatur gehalten. 5 Teile Schwefelsäure in 10 Teilen Wasser wurden zugegeben, wobei die Temperatur eine weitere ½ st auf 60°C gehalten wurde. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die Cyclohexanschicht wurde abgetrennt, mit Wasser von Säure freigewaschen und schliesslich durch Vakuumdestillation bei 80°C konzentriert, wobei 11,8 Teile eines braunen Öls erhalten wurden. Von diesem wurde durch Dünnschichtchromatografie und anschliessende UV-Absorption bei 335 nm gezeigt, dass es 5,8 Teile 5-Nonylsalicylaldehyd enthielt, was einer Ausbeute von 46,8% der Theorie, bezogen auf anfangs eingesetztes 4-Nonylphenol, entspricht. Gas/Flüssigkeits-Chromatografieanalyse des Öls zeigte, dass es 2,5 Teile 4-Nonylphenol enthielt. Die Ausbeute an 5-Nonylsalicylaldehyd war deshalb 60,5% der Theorie, bezogen auf die Menge an in der Reaktion verbrauchtem 4-Nonylphenol.

Beispiel 2

80 Teile Wasser wurden in einen gerührten Glasbehälter eingebracht, worauf dann 13,86 Teile wasserfreies Natriumsulfat, 3,3 Teile Paraformaldehyd, 9,24 Teile Natriumbicarbonat und 11,8 Teile 4-Toluidin zugegeben wurden. Das Gemisch wurde 5 min bei 25°C gerührt, worauf 22 Teile 4-Nonylphenol zugegeben wurden und die Temperatur während einer ¾ st auf 70°C angehoben wurde. Die Temperatur wurde 2 st bei 66-74°C gehalten und dann auf 24°C abgesenkt, worauf dann 71 Teile Cyclohexan zugesetzt wurden. Die Cyclohexanlösung der Mannich-Base 2-(4-Methylphenylaminomethyl)-4-nonylphenol wurde abgetrennt, und der wässrige Teil wurde nochmals mit 16 Teilen Cyclohexan extrahiert. Die Cyclohexanlösungen wurden vereinigt und durch Hyflo-Supercel filtriert, worauf die Filtrate in einen Kolben eingebracht wurden, der eine Lösung von 80 Teilen wasserfreiem Eisen(III)-sulfat in 80 Teilen Wasser und eine Lösung von 22,4 Teilen Schwefelsäure in 200 Teilen Wasser enthielt. Das Gemisch wurde 21 st auf 68-72°C erhitzt, worauf dann 20 Teile Schwefelsäure in 40 Teilen Wasser zugegeben wurden. Das Gemisch wurde dann abgekühlt, und die Cyclohexanschicht wurde dann abgetrennt und mit 94 Teilen 2-Äthoxyäthanol in 61 Teilen 6 n Schwefelsäure 2 st auf 70°C erhitzt. Dann wurden 100 Teile Wasser zugegeben, worauf die Cyclohexanschicht abgetrennt, mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen und unter Vakuum bei 80°C eingedampft wurde. Es blieben 24,5 Teile eines braunen Öls zurück, von dem durch Dünnschichtchromatografie und UV-Absorption bei 335 nm gezeigt wurde, dass es 12,5 Teile 5-Nonylsalicylaldehyd enthielt, was einer Ausbeute von 50,4% der Theorie, bezogen auf das zu Beginn eingesetzte 4-Nonylphenol, entsprach. Gas/Flüssigkeits-Chromatografieanalyse des Öls zeigte, dass es 5,9 Teile 4-Nonylphenol enthielt. Die Ausbeute an 5-Nonylsalicylaldehyd war deshalb 68,6% der Theorie, bezogen auf die Menge an 4-Nonylphenol, welches in der Reaktion verbraucht wurde.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 16,05 Teilen 4-Toluidin, 22 Teilen 4-Nonylphenol, 35 Teilen Methanol, 11,4 Teilen Methylal und 16,5 Teilen Wasser wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis eine blassgelbe Lösung entstanden war. 32,2 Teile Schwefelsäure mit einer Konzentration von 95% wurden während 10 min zugegeben, wobei die Temperatur nicht über 35°C stieg. Das Gemisch wurde auf 50°C erhitzt und dann 23 st auf 49-51°C gehalten. Hierauf wurden 45 Teile Xylol zuge-

setzt, worauf das Gemisch gerührt und auf 30°C abgekühlt wurde. Dann wurden 60,9 Teile einer 40%igen Lösung von Natriumhydroxyd in 45 Teilen Wasser unter Kühlen während einer ½ st zugegeben. Der pH der wässrigen Schicht war nunmehr 7-8. Die Xylolschicht, welche die Mannich-Base 2-(4-Methylphenylaminomethyl)-4-nonylphenol enthielt, wurde abgetrennt, 3mal mit 50 Teilen Wasser gewaschen und dann zu einer Lösung von 80 Teilen wasserfreiem Eisen(III)-sulfat und 22,4 Teilen 95%iger Schwefelsäure in 200 Teilen Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde 20 st auf 92-94°C erhitzt und dann abgekühlt. Die Xylollösung wurde abgetrennt und mit 50 Teilen Wasser gewaschen. Die Xylollösung wurde dann 2½ st bei 93-95°C mit einer Lösung von 20,4 Teilen 95%iger Schwefelsäure in 56 Teilen Wasser auf Rückfluss gehalten, dann auf 50°C abgekühlt, abgetrennt und mit Wasser von Säure freigewaschen. Die Xylollösung wurde unter Vakuum eingedampft, wobei 27,7 Teile eines braunen Öls erhalten wurden. Von diesem wurde durch Dünnschichtchromatografie und UV-Absorption bei 335 nm gezeigt, dass es 10,5 Teile 5-Nonylsalicylaldehyd enthielt, entsprechend einer Ausbeute von 42,0% der Theorie, bezogen auf das zu Beginn eingesetzte 4-Nonylphenol. Gas/Flüssigkeits-Chromatografieanalyse des Öls zeigte, dass es 7,5 Teile 4-Nonylphenol enthielt. Die Ausbeute an 5-Nonylsalicylaldehyd war somit 63,9% der Theorie, bezogen auf die Menge des in der Reaktion verbrauchten 4-Nonylphenols.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 22 Teilen 4-Nonylphenol, 13,5 Teilen 2-Methoxyanilin, 12,2 Teilen einer 27%igen Formalinlösung und 21,2 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat wurde in 81 Teilen Cyclohexan und 170 Teilen Wasser 68 st lang bei 20°C gerührt. Die organische Schicht, die aus einer Cyclohexanlösung der Mannich-Base 2-(2-Methoxyphenylaminomethyl)-4-nonylphenol bestand, wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und zu einer gerührten Lösung von 44 Teilen wasserfreiem Eisen(III)-sulfat und 11,2 Teilen Schwefelsäure in 144 Teilen Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde auf 30°C erhitzt, 1 st bei dieser Temperatur gehalten und dann 3 st auf 70°C erhitzt. Eine weitere Menge von 10 Teilen Schwefelsäure in 20 Teilen Wasser wurde zugegeben, und das Erhitzen wurde eine weitere ½ st fortgesetzt. Das Gemisch wurde abgekühlt, 90 Teile Äthylacetat wurden zugegeben und die organische Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen und dann eingedampft. Dabei wurden 17 Teile eines braunen Öls erhalten, von dem durch Dünnschichtchromatografie und anschliessende UV-Absorption bei 335 nm gezeigt wurde, dass es 11,1 Teile 5-Nonylsalicylaldehyd, entsprechend einer Ausbeute von 44,7% der Theorie, bezogen auf das anfänglich eingesetzte 4-Nonylphenol, enthielt. Gas/Flüssigkeits-Chromatografieanalyse des Öls zeigte, dass es 2,5 Teile 4-Nonylphenol enthielt. Die Ausbeute an 5-Nonylsalicylaldehyd war deshalb 50,5% der Theorie, bezogen auf das in der Reaktion verbrauchte 4-Nonylphenol.

Beispiel 5

Ein gerührtes Gemisch aus 44 Teilen 4-Nonylphenol, 21,4 Teilen 4-Toluidin, 6,0 Teilen Paraformaldehyd und 54 Teilen Toluol wurde unter einem Vakuum von 30-40 mm Hg auf 40 ± 1°C erhitzt. Die Reaktionsbedingungen wurden insgesamt 7 st aufrechterhalten, währenddessen 3,6 Teile Wasser durch azeotrope Destillation entfernt wurden. Die erhaltene Toluollösung der Mannich-Base 2-(4-Methylphenylaminomethyl)-4-nonylphenol wurde mit 100 Teilen Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von 160 Teilen wasserfreiem Eisen(III)-sulfat und 3,8 Teilen Schwefelsäure in 213 Teilen Wasser 21 st lang auf 87 ± 1°C erhitzt. Die

Toluollösung wurde abgetrennt und weitere 6 st mit einer Lösung von 38,8 Teilen Schwefelsäure in 112 Teilen Wasser auf $87 \pm 1^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Toluollösung wurde abgetrennt, mit Wasser säurefrei gewaschen und eingedampft, wobei 54 Teile eines braunen Öls erhalten wurden, von dem durch Dünnschichtchromatografie und anschließende UV-Absorption bei 335 nm gezeigt wurde, dass es 28,3 Teile 5-Nonylsalicylaldehyd enthielt, entsprechend einer Ausbeute von 57,1% der Theorie, bezogen auf das anfänglich eingesetzte 4-Nonylphenol. Das Öl wurde durch Gas/Flüssigkeits-Chromatografie analysiert. Es enthielt 11,6 Teile 4-Nonylphenol. Die Ausbeute an 5-Nonylsalicylaldehyd war somit 77,5% der Theorie, bezogen auf die Menge des in der Reaktion verbrauchten 4-Nonylphenols.

Beispiel 6

Ein Gemisch aus 22 Teilen 4-Nonylphenol, 9,6 Teilen 4-Toluidin, 2,7 Teilen Paraformaldehyd, 1,1 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat und 8,2 Teilen Wasser wurde unter Rühren auf $42 \pm 2^\circ\text{C}$ erhitzt und $2\frac{1}{2}$ st bei dieser Temperatur gehalten. 22,5 Teile Toluol wurden dann zugegeben und das Erhitzen wurde eine weitere $\frac{1}{4}$ st fortgesetzt. Die Toluollösung der Mannich-Base 2-(4-Methylphenylaminomethyl)-4-nonylphenol wurde dann abgetrennt und in einen gerührten Glasbehälter eingebracht, der 10 Teile einer $0,2$ n Schwefelsäurelösung enthielt. Das Gemisch wurde auf 49°C erhitzt und dann wurde eine Lösung von 22,8 Teilen Ammoniumpersulfat in 41 Teilen Wasser während einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur auf $55 \pm 5^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Die Temperatur wurde dann $1\frac{1}{2}$ st auf $50 \pm 1^\circ\text{C}$ gehalten. Die Toluollösung wurde dann abgetrennt und mit einer Lösung von 18,5 Teilen Schwefelsäure in 37,5 Teilen Wasser 6 st auf $85 \pm 1^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Toluollösung wurde dann eingedampft, wobei 28,8 Teile eines dunkelbraunen Öls erhalten wurden, von dem durch Analyse wie oben beschrieben gezeigt wurde, dass es 8,8 Teile 5-Nonylsalicylaldehyd enthielt, was einer Ausbeute von 35,5% der Theorie, bezogen auf anfänglich eingesetztes 4-Nonylphenol, entspricht.

Beispiel 7

Ein Gemisch aus 230,4 Teilen handelsüblichem 4-Heptylphenol, 115,6 Teilen 4-Toluidin, 32,4 Teilen Paraformaldehyd, 12,7 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat und 98 Teilen Wasser wurde unter Rühren $2\frac{1}{2}$ st auf $42 \pm 2^\circ\text{C}$ erhitzt. Dann wurden 270 Teile Toluol zugesetzt, worauf das Gemisch eine weitere $\frac{1}{4}$ st gerührt wurde. Die Toluolschicht, welche die Mannich-Base 2-(4-Methylphenylaminomethyl)-4-heptylphenol enthielt, wurde abgetrennt, mit 100 Teilen Wasser gewaschen und dann zu 1371 Teilen einer gerührten Lösung von Eisen(III)-sulfat mit einer 42%igen (G/G) Konzentration zugegeben. Das Gemisch wurde auf $86 \pm 2^\circ\text{C}$ erhitzt und 18 st bei dieser Temperatur gehalten. Die Toluolschicht wurde abgetrennt und weitere 6 st mit einer Lösung von 222 Teilen Schwefelsäure in 450 Teilen Wasser erhitzt. Die organische Schicht wurde dann abgetrennt, mit Wasser von Säure freigewaschen und eingedampft, wobei 268,1 Teile eines braunen Öls erhalten wurden. Dieses wurde durch Dünnschichtchromatografie und anschließende UV-Absorption bei 335 nm analysiert. Sie enthielt 146,4 Teile 5-Heptylsalicylaldehyd, was einer Ausbeute von 55,5% der Theorie, bezogen auf das anfänglich eingesetzte 4-Heptylphenol, entspricht. Gas/Flüssigkeits-Chromatografieanalyse des Öls zeigte, dass es 68,4 Teile 4-Heptylphenol enthielt. Die Ausbeute an 5-Heptylsalicylaldehyd war deshalb 78,9% der Theorie, bezogen auf die Menge des in der Reaktion verbrauchten 4-Heptylphenols.

Beispiel 8

Ein Gemisch aus 20,6 Teilen 4-tert.-Octylphenol, 9,6 Teilen 4-Toluidin, 2,7 Teilen Paraformaldehyd, 1,1 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat, 22,5 Teilen Toluol und 8 Teilen Wasser wurde unter Rühren auf $42 \pm 2^\circ\text{C}$ erhitzt und 3 st bei dieser Temperatur gehalten. Die resultierende Toluollösung der Mannich-Base 2-(4-Methylphenylaminomethyl)-4-tert.-octylphenol, wurde abgetrennt, mit 10 Teilen Wasser gewaschen und zu einer Lösung von 60 Teilen wasserfreiem Eisen(III)-sulfat und 1,9 Teilen Schwefelsäure in 106,5 Teilen Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde 17 st bei $86 \pm 1^\circ\text{C}$ gerührt. Die Toluolschicht wurde abgetrennt und weitere 6 st in einer Lösung von 18,5 Teilen Schwefelsäure in 37,5 Teilen Wasser erhitzt. Die organische Schicht wurde dann abgetrennt, mit Wasser von Säure freigewaschen und eingedampft, wobei 25,5 Teile eines braunen Öls erhalten wurden. Von diesem wurde durch Dünnschichtchromatografie und anschließende UV-Absorption gezeigt, dass es 11,9 Teile 5-tert.-Octylsalicylaldehyd enthielt. Dies entspricht einer Ausbeute von 51% der Theorie, bezogen auf das anfänglich eingesetzte 4-tert.-Octylphenol.

Beispiel 9

In einem Versuch, der wie in Beispiel 8 ausgeführt wurde, wobei jedoch 16,4 Teile 4-tert.-Amylphenol zur Herstellung der Mannich-Base 2-(4-Methylphenylaminomethyl)-4-tert.-amylphenol verwendet wurden, wurden 20,9 Teile eines Öls erhalten, von dem durch Dünnschichtchromatografie und UV-Analyse gezeigt wurde, dass es 12,8 Teile 5-tert.-Amylsalicylaldehyd enthielt, was einer Ausbeute von 66,7% der Theorie entspricht, bezogen auf anfänglich eingesetztes 4-tert.-Amylphenol.

Beispiel 10

Ein gerührtes Gemisch von 88 Teilen 4-Nonylphenol, 47,1 Teilen 4-Toluidin und 26 Teilen Paraformaldehyd in 32 Teilen Wasser wurde 12 st auf 100°C erhitzt. Proben des Reaktionsgemischs, die während der Reaktion entnommen und durch Dünnschichtchromatografieanalyse untersucht wurden, zeigten, dass die Hauptreaktionskomponente 6-Nonyl-3-p-tolyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazin war. 90 Teile Xylol wurden dann zugesetzt und das Gemisch wurde eine weitere $\frac{1}{4}$ st gerührt. Die Xylollösung des Dihydrobenzoxazins wurde abgetrennt und zu einer Lösung von 252 Teilen wasserfreiem Eisen(III)-sulfat und 80 Teilen Schwefelsäure in 270 Teilen Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde auf 98°C erhitzt und 20 st auf $98 \pm 1^\circ\text{C}$ gehalten. Das Gemisch wurde abgekühlt und filtriert und die Xylolschicht wurde abgetrennt und dann mit einer Lösung von 117,6 Teilen Schwefelsäure in 200 Teilen Wasser 3 st bei 85°C gerührt. Die Xylolschicht wurde schliesslich wieder abgetrennt, mit Wasser von Säure freigewaschen und eingedampft, wobei 104 Teile eines braunen Öls erhalten wurden, von dem durch Dünnschichtchromatografie und anschließende UV-Absorption bei 335 nm gezeigt wurde, dass es 55,6 Teile 5-Nonylsalicylaldehyd, entsprechend einer Ausbeute von 56,0% der Theorie, bezogen auf das anfänglich eingesetzte 4-Nonylphenol, enthielt. Gas/Flüssigkeits-Chromatografieanalyse des Öls zeigte, dass es nur Spuren 4-Nonylphenol enthielt.

Das obige Beispiel erläutert das erfindungsgemässe Verfahren unter Verwendung eines Dihydrobenzoxazins als Ausgangsmaterial, wobei das Dihydrobenzoxazin als Vorläufer für das 2-(4-Methylphenylaminomethyl)-4-nonylphenol wirkt, das in situ aus dem Dihydrobenzoxazin gebildet wird.