



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

215127  
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 25 01 80  
(21) (PV 540-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 01 79  
(P 29 03 020.4)  
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 15 10 84

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 43/20  
(C 07 C 43/20,  
43/225, 43/23)

(72)  
Autor vynálezu

NEUMANN RAINER dr., SCHWARZ HANS-HELMUT dr., KREFELD,  
NACHTSHEIM DIETER dr., DORMAGEN (NSR)

(73)  
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

## (54) Způsob výroby alkylaryletherů

1

Vynález se týká způsobu výroby alkylaryl-etherů reakcí fenolů s alifatickými ethery v přítomnosti silně kyselých katexů.

Je známo mnoho způsobů výroby alkylaryletherů [viz například příručku Houben-Weyl, Metody organické chemie — Methoden der organischen Chemie, sv. VI/3, str. 54 a další 1965]. Tak například etherifikace fenolů alifatickými alkoholy v přítomnosti silně kyselých katexů [viz Nippon Kaishi 8, str. 1513 (1974); patentový spis SSSR č. 197 613; německý zveřejňovací spis DOS č. 2 655 826] a etherifikace fenolů alifatickými ethery v přítomnosti vodných roztoků solí kovů [rakouský patentový spis číslo 251 561]. Tyto způsoby se však vyznačují podstatnými nedostatky. Tak například je způsob používající alifatických etherů jako alkylačního prostředku spojen se značnými problémy, týkajícími se koroze zařízení, čištění odpadních vod a izolace.

Ze způsobů používajících jako alkylačního činidla alifatických alkoholů v přítomnosti silně kyselých katexů skýtá jen způsob popsáný v německém zveřejňovacím spisu DOS č. 2 655 826 dobré výtěžky alkylaryl-etherů. Těchto výtěžků se však výhodně dosahuje s primárními alifatickými alkoholy. Při použití sekundárních a terciárních alkoholů klesají výtěžky alkylaryletherů nedosa-

2

hujících produkty alkylované na kruhu, následkem zvyšující se alkylace na kruhu.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že je možno v technickém měřítku, hospodárně a v dobrých výtěžcích vyrábět alkylarylethery s jen malým podílem sloučenin alkylovaných na kruhu etherifikací fenolů ethery alifatických alkoholů v přítomnosti silně kyselých katexů.

Předmětem vynálezu je proto způsob výroby alkylaryletherů obecného vzorce I,



kde znamená

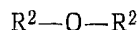
$R^1$  fenylový, naftylový nebo anthracylový zbytek, popřípadě substituovaný alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem nebo hydroxylovanou skupinou, a

$R^2$  alkylový zbytek s 1 až 8, s výhodou 1 až 4 atomy uhlíku v přímém nebo rozvětveném řetězci, alkylací fenolů obecného vzorce II,



kde  $R^1$  má výše uvedený význam, v přítom-

nosti silně kyselých katexů, vyznačující se tím, že se jako alkylačního činidla použije alifatických etherů obecného vzorce III,



(III)

kde  $R^2$  má výše uvedený význam, zejména dialkyletherů sekundárních nebo terciárních alifatických alkoholů.

Způsob podle vynálezu je vhodný zejména k alkylování fenolů sekundárními a terciárními alifatickými alkylovými zbytky, především k isopropylaci fenolů.

Molární poměr fenol/alifatický ether je u způsobu podle vynálezu nevýznamný. Poněvadž alifatické ethery, kterých se používá jako alkylačních činidel, jsou dobrými rozpouštědly fenolů, které se mají etherifikovat, používá se etherů v takovém množství, že se získá roztok fenolu homogenní při reakční teplotě.

Jakožto představitelé fenolů, které se mají alkylovat způsobem podle vynálezu, je možno například uvést: fenol, fenoly substituované alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, jako jsou m-kresol, o-kresol a p-kresol, xylenoly a terc.butylfenol, fenoly substituované atomy halogenů, jako jsou m-chlorfenol, o-chlorfenol, p-chlorfenol a 2,4-dichlorfenol, dále polyfenoly, jako jsou pyrokatechin, resorcin, hydrochinon a 1,2,4-trihydroxybenzen, dále  $\alpha$ -naftol,  $\beta$ -naftol a hydroxyanthracen.

U alifatických etherů používaných při způsobu podle vynálezu jako alkylačního činidla jde o ethery, jejichž alifatické zbytky mají 1 až 8, s výhodou 1 až 4 atomy uhlíku. Jako příklad je možno uvést dimethylether, diethylether, dipropylether, diisopropylether, diisobutylether a di-terc.butylether.

Některé z těchto alifatických etherů se získávají jako odpadní produkty při výrobě příslušných alifatických alkoholů. Způsob podle vynálezu umožňuje účelné využití těchto odpadních produktů.

Při způsobu podle vynálezu lze použít zásadně všech silně kyselých katexů na bázi syntetických pryskyřic. Takovéto silně kyselé katexy jsou popsány například v příručce Kirk-Othmer, Encyklopedie chemické technologie (Encyclopedia of Chemical Technology), druhé vydání, sv. 11, str. 871 a další. Tyto silně kyselé katexy mohou mít jednak podobu gelu, jednak mohou být makroporóvitě. Katexy se při způsobu podle vynálezu používají v  $H^+$ -cyklu. Katexy se používají výhodně v podobě komerčně běžných perličkových polymerů, avšak též v podobě granulátů nebo i v práškové podobě.

Při provádění způsobu podle vynálezu může množství použitých silně kyselých katexů kolísat v širokých mezích. Obecně se silně kyselý katex používá v množství od 0,5 do 50 % hmot., s výhodou od 1 do 25 % hmot., vztaženo na hmotnostní množství výchozích sloučenin.

Protože alifatické ethery používané jako alkylační činidla jsou dobrými rozpouštědly fenolů, jež se mají etherifikovat, je možno se obecně zříci použití rozpouštědla.

Způsob podle vynálezu je možno provádět při nižším tlaku, atmosférickém tlaku nebo vyšším tlaku než atmosférickém. K dosažení vysokých reakčních rychlostí a dobrých výťažků, vztažených na jednotku objemu a času, může být vhodné pracovat za vyššího tlaku. To platí především při použití nízkovroucích alifatických etherů, které jsou při reakční teplotě plynné. V tomto případě jsou účelné tlaky, které jsou vyšší než vlastní tlak par složky o nejnižší teplotě varu.

Způsob podle vynálezu je možno provádět například tak, že se fenol, jenž se má etherifikovat, rozpustí v etheru, sloužícím jako alkylační prostředek, ke vzniklému roztoku se přidá silně kyselý katex a vzniklá směs se zahřeje na reakční teplotu v rozmezí od 20 do 150 °C, s výhodou od 50 do 130 °C.

Způsob podle vynálezu je možno provádět po vsázkách i nepřetržitě. Obzvláště se osvědčil nepřetržitý pracovní postup. Například je možno nechat reakční směs, složenou z fenolu, alifatického etheru a katalyzátoru, nepřetržitě reagovat v reaktoru, do něhož se tato směs zavádí na jednom konci, a po určité době setrvání na požadované reakční teplotě se nepřetržitě z reaktoru odvádí. Jako obzvláště výhodné se ukázalo uspořádat katalyzátor v reaktoru v nepohyblivém loži. V tomto případě se směs fenolu s etherem vede v nepřetržitě prouděním kyselým katexem upraveným v nepohyblivém loži.

Obzvláště výhodná, vsázkově nebo nepřetržitě proveditelná obměna způsobu podle vynálezu, kterou se podstatně snižuje tvorba sloučenin alkylovaných na kruhu, tj. značně se zvýší selektivita alkylační reakce, spočívá v tom, že se po skončení reakce oddestiluje vzniklý alkylarylether a sloučeniny, jejichž teplota varu je pod teplotou varu vzniklého alkylaryletheru, jako jsou voda, alkohol, dialkylether, z reakční směsi a destilační zbytek se znovu nechá reagovat, popřípadě po doplnění fenolu a/nebo dialkyletheru, spotřebovaného na tvorbu alkylaryletheru.

Překvapujícím na tomto pracovním způsobu je, že opětným použitím destilačního zbytku se snižuje podíl sloučenin alkylovaných na kruhu a že nezůstává stejný, jak by to bylo možno očekávat.

Při tomto pracovním postupu může být výhodné provádět reakci jen až do určitého procenta teoretické přeměny.

Zpracování reakčních směsí vznikajících při způsobu podle vynálezu se provádí známými postupy: Nejprve se odstraní tuhý katalyzátor, pokud se nepracuje v nepohyblivém loži, obvyklými postupy dělení tuhých látek od kapalných, jako je filtrace, odstředování, sedimentace a dekantování. Katalyzátor je možno znovu použít při nové re-

akci. Z kapalné fáze se pak nejprve oddělí voda, vzniklá při reakci a nezreagovaný alifatický ether, a to oddestilováním. Destilační zbytek obsahuje vzniklý alkylarylether, který se izoluje známými postupy, například destilací nebo krystalizací.

Alkylarylethery vyrobené způsobem podle vynálezu jsou meziprodukty pro výrobu prostředků proti škůdcům, pro výrobu barviv a pomocných látek pro plastické hmoty (viz německý vykládací spis DAS číslo 1643 358), vonných látek, antioxidantů, konzervačních prostředků (viz příručku Ullmannova encyklopedie technické chemie [Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie], sv. 13, str. 450 [1962]).

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady provedení; uvedené díly, pokud není jinak uvedeno, jsou díly hmotnostní.

#### Příklad 1

V baňce se třemi hrdly, opatřené míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a trubicí pro přívod plynu, se zahřeje 282 dílů fenolu a 56,4 dílu (=20 % hmotnostních) suchého, silně kyselého katexu (se 4 % hmotnostními divinybenzenu zesítěná kyselina polystyrensulfonová) na teplotu 120 °C. Pak se během 2,5 hodiny do reakční směsi vnese 10 dílů dimethyletheru. Reakční směs má, jak se stanoví plynovou chromatografií, toto složení: 251 dílů fenolu, 35,6 dílu anisolu, 3 díly vody, 2,5 dílu dimethyletheru. Podíl produktů alkylovaných na kruhu je nižší než 1 %, vztaženo na hmotnostní množství anisolu.

#### Příklad 2

V svisle stojící trubce (vnitřní průměr 40 milimetrů, objem 2 litry) se uspořádá 500 dílů suchého silně kyselého katexu (kyselina polystyrensulfonová, zesítěná se 4 % hmotnostními divinybenzenu) do nepohyblivého lože, které se nabotná pyrokatechinem až do konstantního objemu. Na svém dolním konci je reaktor opatřen přívodním potrubím, jímž se přivádí reakční roztok pod tlakem vyrovnávajícím tlakovou ztrátu ve sloupci. Na svém horním konci je reaktor opatřen odtokovým zařízením, jímž reakční směs může odtékat do předlohy.

Roztok 1100 dílů pyrokatechinu a 79 dílů diethyletheru (molární poměr 10:1), zahřátý na teplotu 110 °C, proudí nepohybli-

vým ložem zdola nahoru. Střední doba setrvání kapalné fáze, vztaženo na prázdnou trubku, činí 8 hodin. Vnější topením se uvnitř reaktoru nastaví teplota 120 °C.

Jakmile se upraví stacionární stav, má reakční roztok, odtékající na horním konci reaktoru, toto složení, určené plynovou chromatografií: 984 díly pyrokatechinu, 152 dílů o-ethoxyfenolu (guethol), 9 dílů vody, 36 dílů diethyletheru a 3 díly neznámé, pravděpodobně na kruhu alkylované sloučeniny; tj. výtěžek guetholu, vztaženo na nezreagovaný pyrokatechin, činí 97 %. Podíl sloučenin alkylovaných na kruhu je nižší než 2 %, vztaženo na hmotnostní množství guetholu, podíl o-diethoxybenzenu, vztaženo na guethol, je nižší než 0,7 %.

#### Příklad 3

Do reaktoru popsaného v příkladu 2 se přivádí roztok pyrokatechinu v diisopropyletheru (molární poměr 1:1), předeřátý na teplotu 60 °C. Střední doba setrvání kapalné fáze v reaktoru je 10 hodin. Vnější topením se vnitřek reaktoru nastaví na teplotu 70 °C.

Jakmile se ustaví stacionární stav, oddestilují se z reakčního roztoku odcházejícího z reaktoru nejprve diisopropylether a voda. Reakční směs zbavená těchto dvou sloučenin se analyzuje plynovou chromatografií. Její složení je uvedeno v tabulce I, sloupec a).

Pak se z reakční směsi oddestiluje o-isopropoxyfenol.

K destilačnímu zbytku se pak přidá pyrokatechin v množství ekvivalentním množství oddestilovaného o-isopropoxyfenolu. Směs se zředí stejným hmotnostním množstvím diisopropyletheru a znovu se nechá v reaktoru reagovat při teplotě 70 °C, jak výše popsáno. Odcházející reakční roztok se opět oddestilováním zbaví diisopropyletheru a vody a — po plynové chromatografické analýze — vzniklého o-isopropoxyfenolu a zbytek se po doplnění použitého pyrokatechinu a diisopropyletheru znovu nechá reagovat. Tento postup se opakuje celkem pětkrát. V tabulce I jsou uvedena složení reakčních roztoků vždy před oddělením o-isopropoxyfenolu, dále přeměna dosažená při každém průchodu, jakož i selektivita dosažená při každém průchodu.

Tabulka I

| Složení (v %) reakčních směsí, získaných po oddestilování reakční vody a diisopropyletheru po |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                                                               | a)<br>1. prů-<br>toku | b)<br>2. prů-<br>toku | c)<br>3. prů-<br>toku | d)<br>4. prů-<br>toku | e)<br>5. prů-<br>toku | f)<br>6. prů-<br>toku |
| ortho-isopropoxyfenol                                                                         | 28                    | 24                    | 24                    | 19                    | 16                    | 16                    |
| pyrokatechin                                                                                  | 56                    | 45                    | 34                    | 26                    | 27                    | 29                    |
| neznámé složky                                                                                | 16                    | 31                    | 42                    | 55                    | 57                    | 55                    |
| přeměna                                                                                       | 37 %                  | 40 %                  | 45 %                  | 50 %                  | 35 %                  | 30 %                  |
| selektivita                                                                                   | 64 %                  | 54 %                  | 63 %                  | 52 %                  | 76 %                  | 89 %                  |

$$\text{přeměna (\%)} = \frac{\text{zreagovaný pyrokatechin (na 1 oběh)}}{\text{použitý pyrokatechin (na 1 oběh)}}$$

$$\text{selektivita (\%)} = \frac{\text{pyrokatechin zreagovaný na ortho-isopropoxyfenol (na 1 oběh)}}{\text{celkem zreagovaný pyrokatechin (na 1 oběh)}}$$

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby alkylaryletherů obecného vzorce I,



kde znamená

$\text{R}^1$  fenylový, naftylový nebo anthracylový zbytek, popřípadě substituovaný alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenem nebo hydroxylovou skupinou, a

$\text{R}^2$  alkylový zbytek s 1 až 8, s výhodou 1 až 4 atomy uhlíku v přímém nebo rozvětveném řetězci, alkylací fenolů obecného vzorce II,



kde

$\text{R}^1$  má výše uvedený význam, v přítomnosti silně kyselých katexů, vyznačující se tím, že se jako alkylačního činidla použije alifatických etherů obecného vzorce III,



kde

$\text{R}^2$  má výše uvedený význam, zejména dialkyletherů sekundárních nebo terciárních alifatických alkoholů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako alkylačního činidla použije diisopropyletheru.