



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.03.71 (P. 147129)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1978

Int. Cl.³ C07C 37/12

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sterlitamakhy Opytno-Promyshlenny Zavod po
Proizvodstvu Izoprenovogo Kauchuka, Sterlita-
tamak (Związek Socjalistycznych Republik
Radzieckich)

Sposób wytwarzania 2,6-dwualkilo- i 2,6-dwuaralkilopodstawionych p-krezoli

1
Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania 2,6-
-dwualkilo- i 2,6-dwuaralkilopodstawionych p-
-krezoli o wzorze ogólnym 1, w którym R ozna-
cza rodnik alkilowy o 4—12 atomach węgla lub
oznacza rodnik aralkilowy o wzorze 2.

Związki te są zarówno efektywnymi inhibitora-
mi procesu rozkładu występującego przy termicz-
nym utlenianiu polimerów i paliw węglowodoro-
wych jak i półproduktami do wytwarzania p-kre-
zolu, 2-alkilo- i 2-aralkilopodstawionych p-krezo-
lu.

Znane są sposoby otrzymania związków o wzo-
rze 1 drogą alkilowania p-krezolu olefinami o 4—
—12 atomach węgla lub styrenem w temperatu-
rze 20—160°C w obecności katalizatora o właści-
wościach kwasowych, np. wymienniczy kationo-
wych (patrz artykuł W. I. Isagulanc i in. w cza-
sopiśmie „Prikladnaja Chimia”, 31.693, 1961; oraz
z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ame-
ryki nr 2265582 jak i brytyjskiego opisu patento-
wego nr 589070).

Wadą tych znanych sposobów jest to, że jako
produkt wyjściowy stosowany jest w nich cenny
p-krezol, który jest trudno dostępny, ponieważ
stosunkowo niewielka jego ilość w smole pogazo-
wej nie zabezpiecza potrzeb przemysłu, a inne zna-
ne metody z chemii ropy naftowej polegające na
uzyskiwaniu p-krezolu z toluenu i fenolu charak-
teryzują się niską selektywnością powodującą ni-
ską wydajność procesu, przy czym produkt koń-

2
cowy zawiera znaczną ilość domieszek, co powo-
duje iż stosowanie takiego p-krezolu do wytwa-
rzania pochodnych alkilowych i aralkilowych pro-
wadzi do uzyskania silnie zanieczyszczonych pro-
duktów.

Celem wynalazku było usunięcie wymienionych
wad. Cel ten osiągnięto przez zastosowanie do wy-
tworzenia 2,6-dwualkilo-dwuaralkilopodstawionych
p-krezolu, produktu łatwo dostępnego takiego jak
aromatyczny alkohol, który zalkilowano olefina-
mi o 4—12 atomach węgla lub styrenem w tempe-
raturze 50—150°C w obecności katalizatora.

Stwierdzono, że można wytworzyć 2,6-dwualki-
lo- i 2,6-dwuaralkilopodstawione p-krezole o wzo-
rze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alki-
lowy o 4—12 atomach węgla lub oznacza rodnik
aralkilowy o wzorze 2, jeśli alkohol aromatyczny
taki jak fenol alkiluje się olefinami o 4—12 ato-
mach węgla lub styrenem, w temperaturze 50—
—250°C, w obecności 0,5—5,0% glinu jako katali-
zatora i otrzymany 2,6-dwualkilofenol lub 2,6-
-dwuaralkilofenol poddaje obróbce mieszaniną
formaldehydu z dwumetyloaminą lub związkiem o
wzorze 3, stanowiącym produkt reakcji formalde-
hydu, dwumetyloaminą, w temperaturze 20—
—100°C, a następnie uzyskaną N,N-dwumetylo-
-(3,5-dwuaralkilo lub 3,5-dwualkilo-4-hydroksy-
benzyloaminę poddaje katalitycznej hydrogenoli-
zie wodorem, w temperaturze 80—200°C, przy u-
trzymaniu proporcji molowej wodoru do hydroge-

nolizowanego produktu jak 1—5:1 i szybkości objętościowej 0,1—2,0 godz. 1.

Sposobem według wynalazku można uzyskać z taniego i łatwo dostępnego surowca petrochemicznego cenne 2,6-dwu-alkilo- i 2,6-dwu-alkilopochodne p-krezolu, charakteryzujące się wysokim stopniem czystości, ponieważ wszystkie stadia procesu przebiegają bez tworzenia się produktów ubocznych, przy czym otrzymane związki mogą być użyte jako wyżej wspomniane inhibitory, jak i stanowią cenne produkty do wytwarzania innych pochodnych p-krezolu.

Reakcje katalitycznego alkilowania fenolu prowadzi się w temperaturze 50—150°C, korzystnie 100—110°C, przy czym olefiny przetłacza się przez warstwę roztopionego fenolu, albo reakcję alkilowania prowadzi się w środowisku homogenicznym uzyskanym przez całkowite rozpuszczenie olefin lub styrenu w fenolu, zarówno przy przetłaczaniu olefin za pomocą bełkotki, jak i alkilowaniu w środowisku homogenicznym, proces można prowadzić w aparacie przepływowym lub w autoklawie, przy czym w celu zmniejszenia objętości mieszaniny reakcyjnej proces prowadzi się korzystnie pod zmniejszonym ciśnieniem 2—50 atm, zwłaszcza 3—15 atm. Obróbkę 2,6-dwu-alkilofenolu lub 2,6-dwu-alkilofenolu za pomocą mieszaniny formaldehydu z dwumetyloaminą lub związkiem o wzorze 3, stanowiącym produkt reakcji formaldehydu z dwumetyloaminą, prowadzi się w temperaturze 20—100°C zwłaszcza 50—80°C, korzystnie przy intensywnym mieszaniu, przy czym w celu przyspieszenia reakcji stosuje się korzystnie środowisko nasyconych alkoholi alifatycznych o 1—4 atomach węgla, z tym, że ewentualnie wprowadzony związek o wzorze 3 wytwarza się uprzednio w znany sposób, np. przez poddanie reakcji formaldehydu z dwumetyloaminą w temperaturze 100—120°C.

Reakcję katalitycznej hydrogenolizy N,N-dwumetylo-(3,5-dwu-alkilo-4-hydroksybenzylo) - aminy lub N,N-dwumetylo-(3,5-dwu-alkilo-4-hydroksybenzylo)-aminy prowadzi się w reaktorach typu przepływowego w temperaturze 80—200°C, zwłaszcza 120—140°C, przy czym w celu uzyskania trwałej pracy katalizatora stosuje się środowisko niepolarnego rozpuszczalnika organicznego zwłaszcza węglowodorów parafinowych lub cykloparafinowych o 5—20 atomach węgla. W reakcji tej można stosować czysty wodór jak i gazy zawierające wodór, np. mieszaninę metanu lub azotu z wodorem.

Jako katalizator hydrogenolizy stosuje się znane dla danego procesu katalizatory np. nikiel, pallad, platynę, miedź, przy czym odpowiednie są katalizatory, jak niklowo-chromowy, niklowo-miedziowy, a zwłaszcza niklowo-glinowo-tytanowy zawierający 20—60% wagowych niklu, 20—40% wagowych niklu i 1—10% wagowych tytanu. Wymienione katalizatory niklowe charakteryzują się wysoką aktywnością w stosunkowo niskich temperaturach, przy czym ostatni z wymienionych katalizatorów charakteryzuje się najdłuższym okresem użytkowania.

Sposób według wynalazku wyjaśniają ale nie ograniczają niżej podane przykłady.

Przykład I. W 400 g (4,25 M) fenolu, w temperaturze 160°C rozpuszcza się 1,96 g (0,07 M) metalicznego granulowanego glinu, po czym, w ciągu 6 godzin w temperaturze 110°C przepuszcza się roztwór 1000 g (17,86 M) izobutyleny. Otrzymuje się 874,59 g produktu pośredniego o składzie według danych analizy chromatograficznej (mol %): fenol — 0,78; 0-III-rzęd-butylfenol — 11,60; 2,6-dwu-III-rzęd-butylfenol — 70,60; 2,4-dwu-III-rzęd-butylfenol — 3,56; 2,4,6-trój-III-rzęd-butylfenol — 13,46.

Otrzymany 2,6-dwu-III-rzęd-butylfenol wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej za pomocą rektyfikacji, po czym związek poddaje obróbkę produktem uzyskanym w reakcji formaldehydu z dwumetyloaminą. Wymieniony produkt wytwarza się drogą ogrzewania 100 g 33% roztworu wodnego formaldehydu z 300 g 33% roztworu wodnego dwumetyloaminy w temperaturze 120°C. Otrzymując 122,4 g produktu. Obróbkę 2,6-dwu-III-rzęd-butylfenolu otrzymanym wyżej wymienionym produktem kondensacji formaldehydu z dwumetyloaminą prowadzi się według następującego sposobu.

Do 206 g 2,6-dwu-III-rzęd-butylfenolu dodaje się 122,4 g wyżej otrzymanego produktu i 350 ml alkoholu metylowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Otrzymuje się 255,11 g (tj. w 97% wydajności teoretycznej) N,N-dwumetylo-(3,5-dwu-III-rzęd-butyl-4-hydroksybenzylo)aminy, 20,7 g dwumetyloaminy, 6,9 g formaldehydu i 6,18 g 2,6-dwu-III-rzęd-butylfenolu. N,N-dwumetylo-(3,5-dwu-III-rzęd-butyl-4-hydroksybenzylo)aminę wydziela się z mieszaniny reakcyjnej drogą krystalizacji.

Reakcję hydrogenolizy prowadzi się w obecności katalizatora niklowo-miedziowego, zawierającego 60% wagowych niklu i 40% wagowych miedzi. Hydrogenolizie poddaje się 83,3 g 30% roztworu N,N-dwumetylo-(3,5-dwu-III-rzęd-butyl-4-hydroksybenzylo)aminy w dekalinie, przy czym przez reaktor przepuszcza się strumień wodoru w sposób ciągły, w temperaturze 140°C, przy utrzymaniu stosunku molowego wodoru do produktu jak 1:1 i szybkości objętościowej 0,5 godz.⁻¹. Następnie z otrzymanego katalizatora usuwa się rozpuszczalnik pod ciśnieniem obniżonym do 50 mm Hg, w temperaturze 51—62°C. Pozostałość porektifikacyjna stanowiąca 2,6-dwu-III-rzęd-butyl-4-metylofenol krystalizuje się z alkoholu etylowego. Otrzymuje się 20,4 g 2,6-dwu-III-rzęd-butyl-4-metylofenolu o temperaturze topnienia 69,5—69,8°C. Według analizy chromatograficznej produkt nie zawiera żadnych zanieczyszczeń.

Przykład II. Do 400 g (4,25 M) fenolu, w temperaturze 160°C, rozpuszcza się 1 g (0,04 M) metalicznego granulowanego glinu. Następnie w temperaturze 130°C przez roztwór przepuszcza się w ciągu 5 godzin 1150 g (17,86 M) izoamylanu przy ciśnieniu 3 atm. Otrzymuje się 904 g produktu pośredniego zawierającego według danych analizy

chromatograficznej w % molowych; 1% fenolu, 10% 0-III-rzęd-amylofenolu, 70% 2,6-dwu-III-rzęd-amylofenolu, 5% 2,4-dwu-III-rzęd-butylofenolu, 16% 2,4,6-trój-III-rzęd-butylofenolu.

Otrzymany, 2,6-dwu-III-rzęd-amylofenol wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej drogą rektyfikacji, po czym poddaje obróbce mieszaniną formaldehydu z dwumetyloaminą w następujący sposób: 87,3 ml 33% wodnego roztworu formaldehydu miesza się z 220 ml alkoholu etylowego i do otrzymanej mieszaniny wprowadza 176,6 ml 33% wodnego roztworu dwumetyloaminy i 220 ml alkoholu etylowego, a następnie roztwór 236 g 2,6 dwu-III-rzęd-amylofenolu w 700 ml alkoholu etylowego. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 60°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin. Następnie z mieszaniny reakcyjnej wyodrębnia się drogą krystalizacji N,N-dwumetylo-(3,5-dwu-III-rzęd-amylo-4-hydroksybenzylo)aminę. Otrzymuje się 385 g surowego produktu, który krystalizuje się jeszcze z heptanu. Otrzymuje się 270 g oczyszczonego produktu, co odpowiada 90% wydajności teoretycznej.

Następnie do przepływowego reaktora wprowadza się katalizator niklowo-glinowo-tytanowy, zawierający 40% wagowych niklu, 55% wagowych glinu i 5% wagowych tytanu, po czym do reaktora wprowadza się 29 g N,N-dwumetylo(3,5-dwu-III-rzęd-amylo-4-oksybenzylo)aminy, rozpuszczonej w 70 g n-dekanu. Przez reaktor nieustannie przepuszcza się mieszaninę azotowodorową, w temperaturze 150°C, przy utrzymaniu proporcji molowej wodoru do obrabianego produktu jak 4:1 i szybkości objętościowej 1 godz.⁻¹. Z otrzymanego katalizatora oddestylowuje się rozpuszczalnik według sposobu opisanego w przykładzie I. Pozostałość poreaktyfikacyjną stanowiącą 2,6-dwu-III-rzęd-amylo-4-metylofenol krystalizuje się z alkoholu etylowego, otrzymując przy 97% wydajności teoretycznej 23,3 g produktu końcowego. Analiza chromatograficzna produktu nie wykazała zanieczyszczeń.

Przykład III. Do 400 g (4,25 M) fenolu, w temperaturze 160°C, rozpuszcza się 5 g (0,15 M) metalicznego, granulowanego glinu, po czym w temperaturze 145°C, do otrzymanego roztworu dodaje się 1872 g (18 M) styrenu, miesza w tej temperaturze w ciągu 10 godzin. Otrzymuje się 1740 g produktu pośredniego, zawierającego w % molowych 65% 2,6-dwu- α -metylobenzylofenolu.

Otrzymany 2,6-dwu- α -metylobenzylofenol wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej drogą krystalizacji i obrabia mieszaniną formaldehydu z dwumetyloaminą według niżej podanego sposobu. Do reaktora, zaopatrzonego w mieszańco, wprowadza się 302 g 2,6-dwu- α -metylobenzylofenolu i 100 ml 33% roztworu wodnego formaldehydu oraz 150 ml 33% roztworu wodnego dwumetyloaminy. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się przy intensywnym mieszananiu w temperaturze 70°C, w ciągu 6 godzin. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się, oddziela i rozdziela warstwy w rozdzielaczu. Z warstwy organicznej drogą krystalizacji wyodrębnia się N,N-dwumetylo(3,5-dwu- α -metylobenzylo-

-4-hydroksybenzylo)aminę w ilości 330 g.

Do reaktora, zawierającego granulowany pallad wprowadza się 330 g N,N-dwumetylo(3,5-dwu- α -metylobenzylo-4-hydroksybenzylo)aminy i przez reaktor przepuszcza się w sposób ciągły mieszaninę metanolu z wodorem zawierającą 90% objętościowych wodoru. Proces hydrogenolizy prowadzi się w temperaturze 190°C, przy utrzymaniu proporcji molowych wodoru do produktu obrabianego jak 5:1 i szybkości objętościowej 0,1 godz.⁻¹. Produkt końcowy otrzymuje się z 89% wydajności teoretycznej, tj. 270 g 2,6-dwu- α -metylobenzylo-4-metylofenolu. Analiza chromatograficzna produktu nie wykazała zanieczyszczeń.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 2,6-dwualkilo- i 2,6-dwuarkilopodstawionych p-krezoli o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 4—12 atomach węgla lub oznacza rodnik aralkilowy o wzorze 2, **znamienny tym**, że fenol alkiluje się olefinami o 4—12 atomach węgla lub styrenem, w temperaturze 50—150°C, w obecności 0,5—5,0% glinu jako katalizatora i otrzymany 2,6-dwualkilofenol lub 2,6-dwuarkilofenol poddaje obróbce mieszaniną formaldehydu z dwumetyloaminą lub związkiem o wzorze 3, stanowiącym produkt reakcji formaldehydu z dwumetyloaminą w temperaturze 20—100°C, a następnie uzyskaną N, N-dwumetylo-(3,5-dwuarkilo-4-hydroksybenzylo)-aminę lub N,N-dwumetylo-(3,5-dwuarkilo-4-hydroksybenzylo)-aminę poddaje hydrogenolizie wodorem, w temperaturze 80—200°C, przy utrzymaniu proporcji molowej wodoru do hydrogenolizowanego produktu jak 1—5:11 i szybkości objętościowej 0,1—2,0 godz.⁻¹.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę 2,6-dwualkilofenolu lub 2,6-dwuarkilofenolu mieszaniną formaldehydu z dwumetyloaminą lub związkiem o wzorze 3 stanowiącym produkt reakcji formaldehydu z dwumetyloaminą prowadzi się w temperaturze 50—80°C.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że hydrogenolizę prowadzi się w temperaturze 120—140°C.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako katalizator hydrogenolizy stosuje się katalizator niklowo-chromowy.

5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako katalizator hydrogenolizy stosuje się katalizator niklowo-miedziowy.

6. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako katalizator hydrogenolizy stosuje się katalizator niklowo-glinowo-tytanowy, zawierający 20—60% wagowych niklu, 20—40% wagowych glinu i 1—10% wagowych tytanu.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że alkilowanie prowadzi się pod ciśnieniem 2—50 atm.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że alkilowanie prowadzi się pod ciśnieniem 3—15 atm.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**,

7

że obróbkę 2,6-dwualkilofenolu lub 2,6-dwuaraalkilofenolu mieszaniną formaldehydu z dwumetyloaminą lub związkiem o wzorze 3, stanowiącym produkt reakcji formaldehydu z dwumetyloaminą prowadzi się w środowisku nasyconych alkoholi alifatycznych.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako nasycone alkohole alifatyczne stosuje się alkohole alifatyczne o 1-4 atomach węgla.

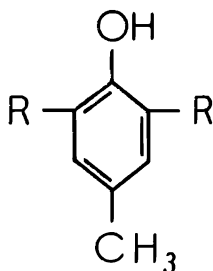
11. Sposób według zastrz. 1-10, **znamienny** 10

8

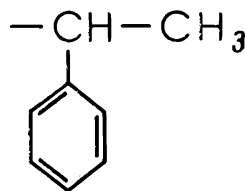
tym, że hydrogenolizę prowadzi się w środowisku niejonowego rozpuszczalnika organicznego.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że jako niejonowy rozpuszczalnik organiczny stosuje się węglowodory parafinowe o 5-20 atomach węgla.

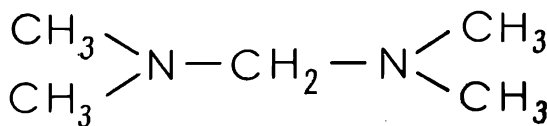
13. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że jako niejonowy rozpuszczalnik organiczny stosuje się węglowodory cykloparafinowe o 5-20 atomach węgla.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3