



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 655 088 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 C 37/11
C 07 C 39/15

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer:	3409/83	Ljudmila Panteleimonovna Artikulova, Sterlitamak (SU)
㉔ Anmeldungsdatum:	22.06.1983	Irina Vyacheslavovna Artikulova, Sterlitamak (SU) Konstantin Vyacheslavovich Artikulov, Sterlitamak (SU) Petr Anatolievich Kirpichnikov, Kazan (SU) Munira Sharipovna Vakhitova, Sterlitamak (SU)
㉔ Patent erteilt:	27.03.1986	㉔ Erfinder: Kadyrova, Venera Khuziakhmetovna, Kazan (SU) Kirpichnikov, Petr Anatolievich, Kazan (SU) Liakumovich, Alexandr Grigorievich, Kazan (SU) Logutov, Igor Jurievich, Sterlitamak (SU) Lonschakova, Tamara Ivanovna, Nizhnekamsk (SU) Mukmeneva, Natalie Alexandrovna, Kazan (SU) Michurov, Jury Ivanovich, Perm (SU) Pantukh, Boris Izrailevich, Sterlitamak (SU) Rutman, Grigory Iosifovich, Sterlitamak (SU) Kharlamova, Galina Ivanovna, Kazan (SU) Dolidze, Vladimir Romanovich, Sterlitamak (SU) Artikulov, Vyacheslav Ivanovich, Sterlitamak (SU) Vakhitova, Munira Sharipovna, Sterlitamak (SU)
㉔ Patentschrift veröffentlicht:	27.03.1986	㉔ Vertreter: Patentanwälte, Schaad, Balass, Sandmeier, Alder, Zürich
㉔ Inhaber:	Venera Khuziakhmetovna Kadyrova, Kazan (SU) Alexandr Grigorievich Liakumovich, Kazan (SU) Igor Jurievich Logutov, Sterlitamak (SU) Tamara Ivanovna Lonschakova, Nizhnekamsk (SU) Natalie Alexandrovna Mukmeneva, Kazan (SU) Jury Ivanovich Michurov, Perm (SU) Boris Izrailevich Pantukh, Sterlitamak (SU) Grigory Iosifovich Rutman, Sterlitamak (SU) Galina Ivanovna Kharlamova, Kazan (SU) Vladimir Romanovich Dolidze, Sterlitamak (SU)	

⑤④ Verfahren zur Herstellung von 4,4'-bis(2,6-ditert.-butylphenol).

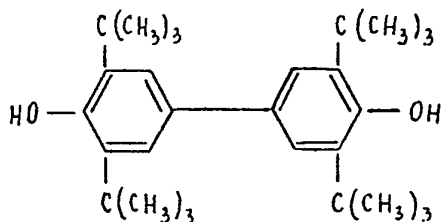
⑤⑦ 4,4'-Bis(2,6-ditert.-Butylphenol) wird durch Dehydrierung von 2,6-ditert.-Butylphenol mit 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon im Medium eines polaren organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur von 150 bis 185°C erhalten.

Das Produkt kann als Stabilisator von Natur- und Synthetikgummen, Polyolefinen sowie als Antioxydationszusatz zu den Schmierölen und Benzin verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) durch Dehydrierung von 2,6-ditert.-Butylphenol mit 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon im Medium eines organischen Lösungsmittels unter Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel ein polares organisches Lösungsmittel verwendet und den Prozess bei einer Temperatur von 150 bis 185°C durchführt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) der Formel



Das genannte Produkt kann als Stabilisator von Natur- und Synthetikgummen, Polyolefinen sowie als Antioxydationszusatz zu den Schmierölen und Benzinbenzinen verwendet werden.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) durch Dehydrierung von 2,6-ditert.-Butylphenol mit 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in Gegenwart von Alkalihydroxid (Kalium-, Natrium-, Lithium-, Zäsiumpolyhydroxid) als Katalysator im Medium eines organischen Lösungsmittels (Benzol, Toluol, Xylol, Isooktan, Mesitylen) oder ohne Lösungsmittel bei einer Temperatur von 250°C (US-PS 3562338, Klasse 260-620).

Das genannte Verfahren weist folgende Nachteile auf:

1. Schwierige Abtrennung des reinen Produktes, da man im Prozess grosse Mengen an Katalysator, Alkalihydroxyd, verwendet.
2. Anwendung wässriger Lösungen organischer Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Toluolsulfonsäure) und anorganischer Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure) für die Neutralisation des Katalysators, was zur Bildung grosser Mengen an Abwässern führt;
3. Hohe Reaktionstemperatur (250°C).

Bekannt ist auch ein Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) durch Dehydrierung von 2,6-ditert.-Butylphenol mit 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon im Medium eines organischen Lösungsmittels, des Pyridins, bei einer Temperatur von 225 bis 250°C in einer zugeschmolzenen Glasröhre (US-PS 3631208, Klasse 260-619R). Nach der Beendigung der Reaktion löst man die Reaktionsmasse in Diäthyläther auf, behandelt mit einer Lösung von Salzsäure zum Binden von Pyridin, trennt die ätherische Schicht von der wässrigen ab, dampft den Äther ein, löst den Rückstand in heissem Alkohol auf und kristallisiert das Endprodukt aus. An Stelle von Pyridin kann in dem genannten Verfahren auch Trifluoressigsäure verwendet werden, wobei der Prozess bei einer Temperatur von 240°C durchgeführt wird.

Das beschriebene Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) ist arbeitsintensiv und technologisch kompliziert. Bei seiner Durchführung fallen Abwässer an. Der Prozess wird bei hohen Temperaturen in solchen organischen Medien (Pyridin, Trifluoressigsäure) durchgeführt, die fähig sind, das sich bildende Bisphenol zu oxydieren.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist es, die genannten Nachteile zu vermeiden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in dem Verfahren zur Herstellung von 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) durch

Dehydrierung von 2,6-ditert.-Butylphenol mit 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon im Medium eines organischen Lösungsmittels unter Erhitzen ein Lösungsmittel und solche Temperaturbedingungen des Prozesses zu wählen, die es möglich machen, die Anwendung des Katalysators zu vermeiden, die Reaktionstemperatur zu senken, die Technologie der Abtrennung des Endproduktes zu vereinfachen und die Bildung von Abwässern zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass man als organisches Lösungsmittel ein polares organisches Lösungsmittel verwendet und den Prozess bei einer Temperatur von 150 bis 185°C durchführt.

Die Durchführung des Prozesses der Dehydrierung in einem polaren organischen Lösungsmittel gestattet es,

- die Anwendung des Katalysators zu vermeiden, wodurch die Abtrennung des Endproduktes bedeutend erleichtert und die Bildung von Abwässern vermieden wird;
- die Reaktionstemperatur auf 150°C zu senken;
- die Abtrennung des Endproduktes zu vereinfachen, das aus dem Reaktionsgemisch nach der Beendigung der Reaktion zum Niederschlag ausfällt;
- das Lösungsmittel nach der Abtrennung des Endproduktes noch einmal zu verwenden.

Die genannten Vorteile vereinfachen bedeutend den technologischen Prozess der Herstellung von 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol).

Das erfindungsgemässe Verfahren gewährleistet eine hohe Qualität des Endproduktes (Reinheitsgrad des Produktes von 97 bis 99,8%) und eine hohe Ausbeute an demselben (80 bis 98% der Theorie).

Als polares organisches Lösungsmittel kommen sowohl Protonen abgebende organische Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Hexanol, Heptanol, Oktanol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, als auch Protonen aufnehmende organische Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylazetamid, Dimethylsulfoxid, Azetonitril, in Frage.

Man führt den Prozess vorzugsweise im Medium von Methanol oder Äthanol durch, weil die Ausbeute an Endprodukt in diesen Lösungsmitteln höher ist. Ausserdem ist der Reinheitsgrad des erhaltenen technischen Produktes bei der Durchführung der Reaktion im Medium niedrig siedender einwertiger Alkohole höher als im Medium polarer Protonen aufnehmender Lösungsmittel.

Es wird erfindungsgemäss nicht empfohlen, den Prozess der Dehydrierung bei einer Temperatur von unterhalb 150°C durchzuführen, weil mit sinkender Temperatur die Ausbeute an Endprodukt sinkt und die Reaktionsdauer zunimmt. Die Durchführung des Prozesses bei einer Temperatur von oberhalb 185°C ist nicht zweckmässig, da bei der Durchführung des Prozesses im Medium niedrig siedender Lösungsmittel mit steigender Reaktionstemperatur der Druck in dem System wächst und bei der Verwendung hoch siedender Lösungsmittel der Energieaufwand für ihre Regenerierung steigt. Jedoch sinkt die Ausbeute an Endprodukt mit dem Wachstum (bis zu einer bestimmten Grenze) der Temperatur nicht.

Gemäss der Stöchiometrie der Reaktion benötigt man für 1 Mol 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon 2 Mol 2,6-ditert.-Butylphenol. Man führt jedoch den Prozess vorzugsweise in einem Überschuss an 2,6-ditert.-Butylphenol, und zwar bei einem Molverhältnis von 2,6-ditert.-Butylphenol zu 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon von 2,5+1 bis 3 bzw. 1 durch. Die besten Ergebnisse werden bei einem Molverhältnis von 3:1 erzielt.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird in Abhängigkeit von dem Siedepunkt des organischen Lösungsmittels und den Temperaturbedingungen der Durchführung der Reaktion (im

Bereich von 150 bis 185°C) bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck durchgeführt.

Das durch die Dehydrierung erhaltene Endprodukt fällt nach der Abkühlung der Reaktionsmasse zum Niederschlag aus, der durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt wird.

Das Filtrat beziehungsweise Fugat, das neben dem Lösungsmittel das in Überschuss genommene 2,6-ditert.-Butylphenol enthält, kann noch einmal in der Dehydrierungsreaktion verwendet werden.

Zum besseren Verstehen der vorliegenden Erfindung werden folgende Beispiele für ihre konkrete Ausführung angeführt.

Beispiel 1

Ein Gemisch von 6,18 g (0,03 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 12 ml Methanol hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle innerhalb von 6 h bei einer Temperatur von 165 bis 170°C. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Ampulle öffnet man, filtriert den ausgefallenen kristallinen Niederschlag ab und wäscht mit Methanol. Man erhält 8 g (98 % der Theorie) 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) in Form von Pulver vom Schmelzpunkt 183 bis 184°C. Nach der Umkristallisation aus Toluol (oder Methanol) erhält man hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 185 bis 186°C.

Beispiel 2

Ein Gemisch von 5,15 g (0,025 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 11 ml Methanol hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle unter den Bedingungen des Beispiels 1. Den ausgefallenen kristallinen Niederschlag filtriert man ab und wäscht mit Methanol. Man erhält 7,31 g (89 % der Theorie) gelbes kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 183 bis 185°C.

Beispiel 3

Ein Gemisch von 6,18 g (0,03 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 12 ml Äthanol hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle bei einer Temperatur von 170 bis 175°C innerhalb von 6 h. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Ampulle öffnet man, filtriert die Kristalle ab, wäscht mit Äthanol und erhält 7,87 g (96 % der Theorie) hellgelbes kristallines Pulver vom Schmelzpunkt 182 bis 184°C.

Beispiel 4

Ein Gemisch von 5,15 g (0,025 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 11 ml Äthanol hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle bei einer Temperatur von 170 bis 175°C innerhalb von 6 h. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Ampulle öffnet man und trennt das Endprodukt analog zu Beispiel 3 ab. Man erhält 7 g (85,4 % der Theorie) 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) vom Schmelzpunkt 183 bis 184°C.

Beispiel 5

Ein Gemisch von 6,18 g (0,03 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 12 ml Heptanol hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle bei einer Temperatur von 180 bis 185°C innerhalb von 5,5 h. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Ampulle öffnet man, filtriert die ausgefallenen Kristalle des Endproduktes ab und kristallisiert aus Toluol um. Man erhält 7,34 g (89,5 % der Theorie) hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 184 bis 186°C.

Beispiel 6

In einen mit einem Rührwerk und einem Rückflusskühler versehenen Kolben bringt man 30,9 g (0,15 Mol) 2,6-ditert.-

Butylphenol, 20,4 g (0,05 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon und 60 ml 2-Äthyl-1-hexanol ein. Die Reaktionsmasse hält man bei einer Temperatur von 175 bis 180°C unter Rühren innerhalb von 5 h. Nach der Abkühlung des Reaktionsgemisches filtriert man die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit Petroläther und kristallisiert aus Toluol um. Man erhält 36 g (88 % der Theorie) des Produktes vom Schmelzpunkt 183 bis 185°C.

Beispiel 7

Ein Gemisch von 6,18 g (0,03 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 8 ml Äthylenglykol hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle bei einer Temperatur von 180 bis 185°C innerhalb von 6,5 h. Die abgekühlte Ampulle öffnet man, filtriert die Kristalle ab, wäscht mit Petroläther und erhält 7 g (85,4 % der Theorie) gelbes kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 182 bis 184°C.

Beispiel 8

In einen mit einem Rührwerk und einem Rückflusskühler versehenen Kolben bringt man 30,9 g (0,15 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol, 20,4 g (0,05 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon und 58 ml Dimethylformamid ein und hält bei einer Temperatur von 150 bis 154°C unter Rühren innerhalb von 4 h. Nach der Abkühlung der Reaktionsmasse auf Zimmertemperatur filtriert man den ausgefallenen Niederschlag ab, kristallisiert aus Methanol um und erhält 38,1 g (93 % der Theorie) gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 183 bis 185°C.

Beispiel 9

Ein Gemisch von 10,3 g (0,05 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 8,16 g (0,02 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 25 ml Dimethylformamid erhitzt man unter den in Beispiel 8 beschriebenen Bedingungen. Man erhält 13,6 g (83 % der Theorie) Endprodukt.

Beispiel 10

In einen mit einem Rührwerk versehenen Autoklav von 2,8 l Fassungsvermögen bringt man 309 g (1,5 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol, 204 g (0,5 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon und 630 ml Dimethylformamid ein. Man schaltet das elektrische Heizgerät ein und hält die Reaktionsmasse bei einer Temperatur von 180 bis 185°C und einem Druck von 0,14 MPa innerhalb von 5 h. Nach der Abkühlung der Reaktionsmasse auf Zimmertemperatur filtriert man das kristalline Produkt ab, wäscht mit Petroläther und kristallisiert aus Toluol um. Man erhält 377,2 g (92 % der Theorie) hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 184 bis 185°C.

Beispiel 11

Eine Lösung von 6,18 g (0,03 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 13 ml Dimethylazetamid hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle bei einer Temperatur von 155 bis 160°C innerhalb von 4 h. Nach der Umkristallisation des ausgefallenen Niederschlages aus Methanol erhält man 6,95 g (84,7 % der Theorie) des Produktes vom Schmelzpunkt 183 bis 185°C.

Beispiel 12

In einen mit einem Rührwerk und einem Rückflusskühler versehenen Rundkolben bringt man 10,3 g (0,05 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol, 8,16 g (0,02 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon und 20 ml Dimethylazetamid ein. Die Reaktionsmasse hält man bei einer Temperatur von 160 bis 165°C unter Rühren innerhalb von 4,5 h. Nach der Behandlung der Reaktionsmasse analog zu Beispiel 11 erhält man 13,61 g (83 % der Theorie) Endprodukt.

Beispiel 13

Ein Gemisch von 6,18 g (0,03 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 10 ml Azetonitril hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle innerhalb von 5 h bei einer Temperatur von 165°C. Die nach der Abkühlung der Reaktionsmasse ausgefallenen Kristalle 5 filtriert man ab und kristallisiert aus Methanol um. Man erhält 7,38 g (90 % der Theorie) 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) vom Schmelzpunkt 183 bis 185°C.

Beispiel 14

Der Prozess wird analog zu Beispiel 13 mit dem Unterschied aber durchgeführt, dass die Temperatur des Prozesses 180°C beträgt. Man erhält 7,87 g (96 % der Theorie) 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol).

Beispiel 15

In einen mit einem Rührwerk versehenen Reaktor bringt man 206 kg 2,6-ditert.-Butylphenol, 136 kg 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl- 20 4,4'-diphenochinon (das Molverhältnis der Reagenzien 3:1) und 340 kg Methanol ein. Den Reaktor beheizt man mit Direkt-dampf. Die Temperatur des Reaktionsgemisches erhöht man auf 160°C und hält das Gemisch bei einer Temperatur von 160 bis 170°C und einem Druck von 2,1 MPa innerhalb von 7 h. Nach 25 Ablauf der genannten Zeit bricht man die Zufuhr des Dampfes in

den Reaktormantel ab und drückt die Reaktionsmasse in einen Kristallisationsapparat ab. Dann führt man die Suspension der Kristalle einem Filter zu, wo das 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) von dem Methanol und dem in Methanol gelösten 2,6-ditert.-Butylphenol abfiltriert wird. Die Kristalle werden mit 5 gekühltem Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 252,8 kg (92,6 % der Theorie) kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 182 bis 185°C.

Beispiel 16

Ein Gemisch von 4,12 g (0,02 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 10 ml Methanol hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle bei einer Temperatur von 165 bis 170°C innerhalb von 10 6 h. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Ampulle öffnet man, 15 filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit Methanol. Man erhält 6,06 g (74 % der Theorie) 4,4'-Bis(2,6-ditert.-butylphenol) vom Schmelzpunkt 182 bis 184°C.

Beispiel 17

Ein Gemisch von 4,12 g (0,02 Mol) 2,6-ditert.-Butylphenol und 4,08 g (0,01 Mol) 3,3',5,5'-tetratert.-Butyl-4,4'-diphenochinon in 8,5 ml Dimethylformamid hält man in einer zugeschmolzenen Ampulle bei einer Temperatur von 170 bis 175°C innerhalb 25 von 4 h. Nach der Behandlung der Reaktionsmasse analog zu Beispiel 10 erhält man 5,8 g (71 % der Theorie) Endprodukt.