



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **268 933 A1**

4(51) C 07 C 69/78
 C 07 C 69/84
 C 07 C 67/30
 C 07 C 67/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 302 789 7 (22) 14.05.87 (44) 14.06.89

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
 (72) Baeseler, Matthias, Dipl.-Chem.; Seiffarth, Klaus, Dr. rer. nat.; Dahlmann, Jürgen, Prof. Dr. sc. nat.; Kunath, Annamarie, Dr. rer. nat.; Drescher, Brigitte; Buchheim, Thomas, DD

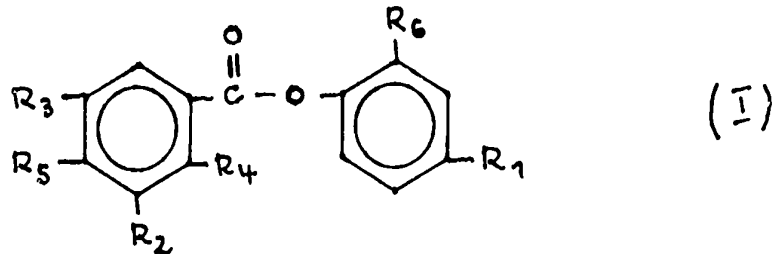
(54) **Verfahren zur Herstellung von alkylierten Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylestern**

(55) Alkylierung, Alkoxybenzoesäurephenylester, Hydroxybenzoesäurephenylester, Katalysator, Ionenaustauscher, Ausbeute

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von alkylierten Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylestern, das insbesondere dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Alkylierung in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers als Katalysator durchführt, wobei als Alkylierungsmittel Olefine und Alkylhalogenide zum Einsatz kommen. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil einer einfachen Durchführung ohne nennenswerte Umweltbelastungen, gestattet die Wiederverwendung des Katalysators durch Regenerierung und liefert gute Ausbeuten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkylierten Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylestern der allgemeinen Formel I



in der

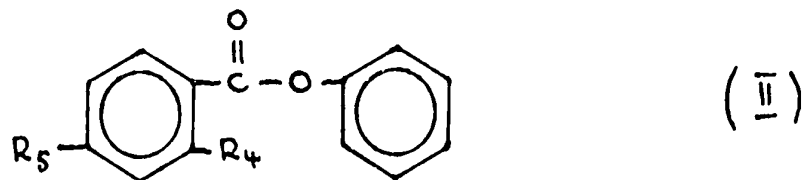
R_1 , R_2 , R_3 und R_6 , unabhängig voneinander, ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Aralkylgruppe darstellen,

R_4 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet und

R_5 ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist,

mit der Maßgabe, daß R_4 und R_5 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel II



in der R_4 und R_5 die obengenannten Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, daß R_4 und R_5 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers als Katalysator mit einem linearen oder verzweigten Olefin mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, einem linearen oder verzweigten Alkylhalogenid mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder einem arylsubstituierten Olefin, dessen Aryl-Teil wiederum substituiert sein kann, alkyliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylierungsmittel vorzugsweise verzweigte Olefine oder Alkylhalogenide mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen oder arylsubstituierte Olefine eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der als Katalysator eingesetzte saure Ionenaustauscher eine makroporöse Struktur aufweist und der Reaktionsmischung in einer Menge von 10 bis 100 Masse-%, bezogen auf die Menge des Ausgangsstoffs, zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylierung bei einer Temperatur zwischen 20 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 150 °C, durchgeführt wird.

Verfahren zur Herstellung von alkylierten Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von alkylierten Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylestern, die als UV-Stabilisatoren für organische Materialien, als pharmazeutische Produkte oder als Pflanzenschutzmittel interessant sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Alkylsubstituierte Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylester werden heute üblicherweise in einem mehrstufigen Verfahren hergestellt, das am Beispiel von alkylsubstituierten Salicylsäurephenylestern im folgenden kurz erläutert werden soll.

Zur Herstellung der alkyl-substituierten Salicylsäure wird im ersten Reaktionsschritt Phenol in das entsprechende Alkylphenol überführt. Diese Reaktion ist nur schwer selektiv zu gestalten, führt also zu einem Gemisch verschieden alkylierter Phenole, die destillativ aufgearbeitet werden müssen. Die Carboxylierung des entsprechenden Phenols führt zu der gesuchten alkylierten Salicylsäure, wobei die Ausbeuten zwischen 50 und 70 % der Theorie liegen. Die alkylierte Salicylsäure kann dann nach üblichen Veresterungsmethoden mit einem entsprechend substituierten Phenol zum gesuchten alkylierten Salicylsäurephenylester umgesetzt werden.

Diese Verfahren erfordern einen hohen reaktionstechnischen Aufwand mit mehreren Stufen und sind wenig selektiv, so daß außerdem Reinigungs- und Trennoperationen nötig sind.

Ziel der Erfindung

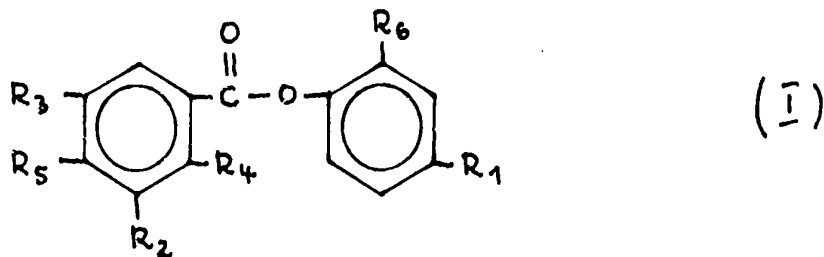
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von alkylierten Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylestern zur Verfügung zu stellen, das einfache und technisch zugängliche Ausgangsstoffe verwendet und mit einer Verfahrensstufe auskommt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von alkylierten Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylestern zu entwickeln.

Erfindungsgemäß erfolgt diese Alkylierung mit Olefinen oder Alkylhalogeniden in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers als Katalysator. Dabei gelingt überraschenderweise die Alkylierung von Alkoxy- und Hydroxybenzoesäurephenylestern trotz der Anwesenheit der stark desaktivierenden Estergruppe einfach und in guten Ausbeuten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen besitzen die allgemeine Formel I



in der

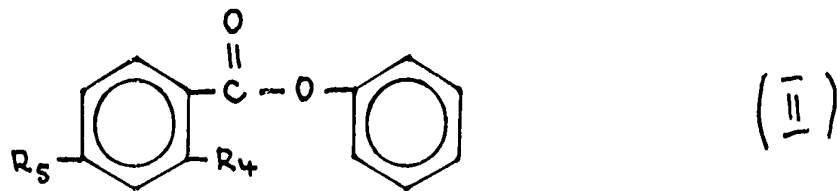
R_1 , R_2 , R_3 und R_6 , unabhängig voneinander, ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Aalkylgruppe darstellen,

R_4 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxygruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet und

R_5 ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist,

mit der Maßgabe, daß R_4 und R_5 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten.

Als Ausgangsprodukte dienen Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der R_4 und R_5 die obengenannten Bedeutungen aufweisen, mit der Maßgabe, daß R_4 und R_5 nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten.

Das erfindungsgemäße Alkylierungsverfahren wird in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers als Katalysator durchgeführt. Als Alkylierungsmittel werden dabei lineare oder verzweigte Olefine mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen, lineare oder verzweigte Alkylhalogenide mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder arylsubstituierte Olefine eingesetzt, deren Aryl-Teil wiederum substituiert sein kann. Besondere Verwendung finden dabei verzweigte Olefine oder Alkylhalogenide mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie arylsubstituierte Olefine, beispielsweise Styren.

Als Katalysator wird ein saurer Ionenaustauscher vom Wofatit-Typ eingesetzt, der eine makroporöse Struktur aufweist. Derartige Produkte sind leicht zugänglich und daher kostengünstig, sie können mehrfach verwendet werden, und außerdem besteht die Möglichkeit der Regenerierung. Sie bieten weiterhin den Vorteil einer leichten

Handhabung und können auf einfache Weise vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl ohne als auch mit einem inerten Lösungsmittel durchgeführt werden. Beispielsweise haben sich folgende Lösungsmittel für die Reaktion als geeignet erwiesen: Halogenaromaten, Nitrobenzen, Benzoessäure-ester, Ester der drei isomeren Phthalsäuren sowie Alkane und Halogenkohlenwasserstoffe.

Die Reaktion wird bei einer Temperatur zwischen 20 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 150 °C, durchgeführt.

Die verwendeten Olefine können als reine Stoffe sowohl gasförmig als auch flüssig der Mischung zugegeben werden oder auch im Gemisch mit Inertgasen oder anderen Flüssigkeiten.

Im diskontinuierlichen Betrieb werden der Reaktionslösung 10 bis 200 Masse-% saurer Ionenaustauscher, bezogen auf die Masse der eingesetzten Ausgangsstoffe, zugesetzt, wobei der Katalysator mehrfach einsetzbar ist und die Möglichkeit einer Regenerierung besteht.

Die Anwendung von Druck bewirkt in verschiedenen Fällen, insbesondere wo gasförmige oder niedrigsiedende Olefine eingesetzt werden, eine Beschleunigung der Reaktion, wobei diese Verfahrensweise vor allem bei den langsamer reagierenden unverzweigten, niedrigsiedenden Olefinen oder Alkylhalogeniden Vorteile bringt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten alkylsubstituierten Alkoxy- und Hydroxybenzoessäurephenylester werden aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Hochvakuumdestillation, durch Kristallisation oder durch chromatographische Verfahren abgetrennt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

53,5 g 2-Hydroxybenzoesäurephenylester wurden bei einer Temperatur von 120 °C innerhalb einer Stunde mit einem Gemisch von 10 l Isobuten und 10 l Stickstoff pro Stunde unter Anwesenheit von 10 g saurem Ionenaustauscher Wofatit OK 80 und mittels starkem Rühren alkyliert. Der Umsatz des Ausgangsproduktes beträgt 90 %. Durch Destillation konnten 60 g 2-Hydroxybenzoesäure-4-tert.-butylphenylester (Kp 220 °C, 80 Pa) erhalten werden.

Beispiel 2

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß die Reaktionsdauer 5 Stunden betrug und nichtumgesetztes Isobuten im Kreislauf geführt wurde, wobei man insgesamt 30 l Isobuten einsetzte. Der Umsatz des Ausgangsproduktes betrug 100 %. Durch Destillation konnten 80 g 5-tert.-Butyl-2-hydroxybenzoesäure-2',4'-di-tert.-butylphenylester isoliert werden (Kp 220 °C, 20 Pa; Fp = 68 - 70 °C (MeOH)).

Beispiel 3

76 g 2-Hydroxybenzoesäurephenylester wurden bei einer Temperatur von 120 °C innerhalb von 3 Stunden mit 160 g Styren unter Anwesenheit von 10 g saurem Ionenaustauscher Wofatit OK 80 in einer Stickstoffatmosphäre und in 200 ml Chlorbenzen als Lösungsmittel alkyliert. Durch Kristallisation wurden 50 % der Theorie 5-Methylbenzyl-2-hydroxybenzoesäure-2',4'-bis-[methylbenzyl]-phenylester isoliert (Fp = 50 - 55 °C (MeOH)).

Beispiel 4

50 g 4-Methoxybenzoesäurephenylester wurden unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen 10 Stunden lang alkyliert. Man isolierte 3-tert.-Butyl-4-methoxybenzoesäure-2',4'-di-tert.-butylphenylester in einer Ausbeute von 40 % der Theorie (Fp = 78 °C (MeOH)).