



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **268 931 A1**

4(51) C 07 C 65/05
 C 07 C 65/21
 C 07 C 69/84
 C 07 C 51/347
 C 07 C 67/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 302 787 2 (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.; Höft, Eugen, Dr. rer. nat.; Schubert, Christa, DD

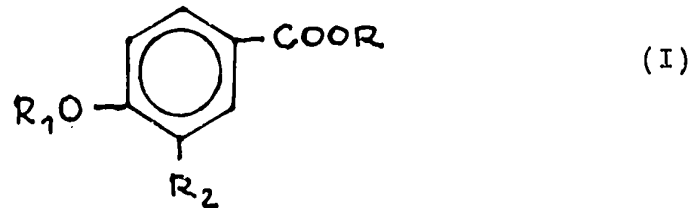
(54) Verfahren zur Herstellung von 3-Alkyl-4-hydroxybenzoesäuren und deren Derivaten

(55) Alkylierung, 4-Hydroxybenzoesäuren, Katalysator, Ionenaustauscher, 3-Alkyl-4-hydroxybenzoesäuren, Ausbeute, Selektivität

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 3-Alkyl-4-hydroxybenzoesäuren und deren Derivaten, 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 3-Alkyl-4-hydroxybenzoesäuren und deren Derivaten der allgemeinen Formel I



in der

R und R_1 , unabhängig voneinander, Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellen und

R_2 eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Aralkylgruppe bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel II



in der R und R_1 die obengenannte Bedeutung besitzen, 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.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von 3-Alkyl-4-hydroxybenzoesäuren und deren Derivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 3-Alkyl-4-hydroxybenzoesäuren und deren Derivaten, die beispielsweise als Stabilisatoren für organische Produkte, wie Polyolefine, als Pharmazeutika, als Konservierungsmittel oder als Pflanzenschutzmittel verwendet werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Alkylsubstituierte 4-Hydroxybenzoesäuren und deren Derivate können nach verschiedenen bekannten Verfahren hergestellt werden. In der DE-OS 22 47 008 wird beispielsweise ein Verfahren zur Carboxylierung von substituierten Phenolen beschrieben. Die Herstellung der als Ausgangsstoffe eingesetzten alkylsubstituierten Phenole ist ein sehr aufwendiges Verfahren, da diese Reaktion nicht selektiv verläuft und die Abtrennung der gesuchten Produkte aufwendige Reinigungsoperationen erfordert. Die Carboxylierung der alkylsubstituierten Phenole setzt ebenfalls einen hohen reaktionstechnischen Aufwand und komplizierte Reinigungen voraus.

Verfahren zur direkten Alkylierung von 4-Hydroxybenzoesäure oder deren Alkylestern wurden bisher nur einmal beschrieben. Die Autoren der SU-PS 443 019 setzten dabei 4-Hydroxybenzoesäure mit Isopropanol in konzentrierter Schwefelsäure um und erhielten Ausbeuten an 3,5-Diisopropyl-4-hydroxybenzoesäure von 80 % der Theorie.

Das angeführte Literaturbeispiel belegt die theoretischen Voraussagen, daß die Alkylierung von Hydroxybenzoesäuren und deren Derivaten wesentlich härtere Bedingungen erfordert als die entsprechenden Alkylierungen von Phenolen oder Phenolethern. Die fast ausschließliche Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator und Reaktionsmedium

bringt für die technische Durchführung dieser Reaktion entscheidende Nachteile mit sich, und zwar im Hinblick auf Korrosionsbelastungen und Abproduktbildung, was die Ökonomie des Verfahrens nachteilig beeinflusst.

Ziel der Erfindung

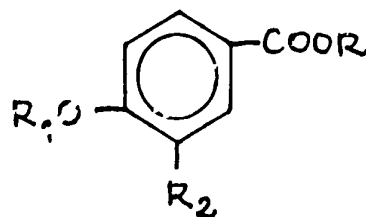
Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens, das die genannten Nachteile vermeidet, insbesondere aber auf einfachem Weg die Herstellung reiner Produkte in guten Ausbeuten ermöglicht, wobei keine Korrosionsprobleme auftreten und auch eine Umweltbelastung weitestgehend ausgeschlossen wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von 3-Alkyl-4-hydroxybenzoesäuren und deren Derivaten durch Alkylierung der entsprechenden Ausgangsverbindungen bereitzustellen.

Erfindungsgemäß erfolgt diese Reaktion mit Olefinen oder Alkylhalogeniden in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers als Katalysator. Dabei gelingt überraschenderweise die Alkylierung von 4-Hydroxybenzoesäure und deren Derivaten trotz der Anwesenheit der stark desaktivierenden Carboxylestergruppe einfach und in guten Ausbeuten zu den entsprechenden 3-Alkyl-Verbindungen, wobei die Selektivität der Umsetzung besonders bemerkenswert ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen besitzen die allgemeine Formel I



(I)

in der

R und R_1 , unabhängig voneinander, Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellen und

R_2 eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte Aralkylgruppe bedeutet.

Als Ausgangsprodukte dienen 4-Hydroxybenzoesäuren und deren Derivate der allgemeinen Formel II



in der R und R_1 die oben/genannte Bedeutung besitzen.

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 sind auf einfache Weise vom Reaktionsprodukt abzutrennen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl ohne als auch mit einem inerten Lösungsmittel realisiert werden. Beispielsweise haben sich folgende Lösungsmittel für die Reaktion als geeignet erwiesen; Halogenaromaten, Nitrobenzen, Benzoesäureester, 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 3-Alkyl-4-hydroxybenzoesäuren oder deren Derivate lassen sich nach üblichen Methoden in andere Verbindungen überführen. Beispielsweise ist die Herstellung der Arylester dieser substituierten 4-Hydroxybenzoesäuren durch übliche Verfahren wie Veresterung bzw. Umesterung leicht möglich. Diese Arylester können dann beispielsweise als UV-Stabilisatoren eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

152 g 4-Hydroxybenzoesäuremethylester wurden in 200 g Chlorbenzen und bei einer Temperatur von 120 °C mit einem Gemisch aus 20 l Stickstoff und 20 l Isobuten pro Stunde unter Anwesenheit eines sauren Ionenaustauschers und starkem Rühren alkyliert. Der Umsatz des 4-Hydroxybenzoesäuremethylesters betrug nach 5 Stunden 100 %. Es wurden 90 % der Theorie 3-tert.-Butyl-4-hydroxybenzoesäuremethylester mit einem Schmelzpunkt von 123 - 125 °C isoliert.

Beispiel 2

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des Isobutens dem Reaktionsgemisch tert.-Butylchlorid zugesetzt wurde. Nach 7 Stunden erzielte man das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 1.

Beispiel 3

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des Isobutens eine technische C₄-Fraktion mit ca. 45 % Isobuten verwendet und auf den Zusatz von Stickstoff verzichtet wurde. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden erzielte man das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 1.

Beispiel 4

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des 4-Hydroxybenzoesäuremethylesters 166 g 4-Methoxybenzoesäuremethylester eingesetzt wurden. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden isolierte man bei einem Umsatz von 70 % 3-tert.-Butyl-4-methoxybenzoesäuremethylester mit einer Selektivität von 100 % und einem Schmelzpunkt von 62 °C.

Beispiel 5

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des 4-Hydroxybenzoesäuremethylesters 138 g 4-Hydroxybenzoesäure eingesetzt wurden. Nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden isolierte man 180 g 3-tert.-Butyl-4-hydroxybenzoesäure (95 % der Theorie) mit einem Schmelzpunkt von 156 - 158 °C.

Beispiel 6

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des Isobutens eine technische Amylenfraktion eingesetzt wurde. Nach 5 Stunden isolierte man mit 90 % der Theorie 3-[1.1-Dimethylpropyl]-4-hydroxybenzoesäuremethylester (Schmelzpunkt 120 - 122 °C (Dichlormethan/Hexan)).

Beispiel 7

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß anstelle des Isobutens Styren eingesetzt und ein Stickstoffstrom von 5 l pro Stunde angewendet wurden. Der Umsatz des 4-Hydroxybenzoesäuremethylesters betrug nach 7 Stunden 90 %. Es wurde mit 90 % Selektivität 3-[1-Phenylethyl]-4-hydroxybenzoesäuremethylester isoliert. Dieses als Öl anfallende Produkt wurde durch Verseifung in die 3-[1-Phenylethyl]-4-hydroxybenzoesäure vom Schmelzpunkt 173 - 174 °C (Toluen) überführt.