DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **251 128 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 07 C 149/36**

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

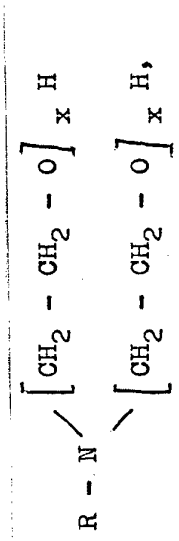
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 290 982 2 (22) 05.06.86 (44) 04.11.87

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", Leuna 3, 4220, DD
(72) Goermar, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Haubold, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Seiffarth, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Meerbote, Michael, Dr. Dipl.-Chem., DD

## (54) Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol)

(57) Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit durch Umsetzung von 6-tert.-Butyl-4-methylphenol mit Schwefeldichlorid in Halogenkohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel. Die Umsetzung erfolgt erfindungsgemäß unter Zusatz von 0,01 bis 5,0% von Verbindungen der allgemeinen Formel, wobei R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest darstellt und x = 4 bis 120 beträgt.
Formel

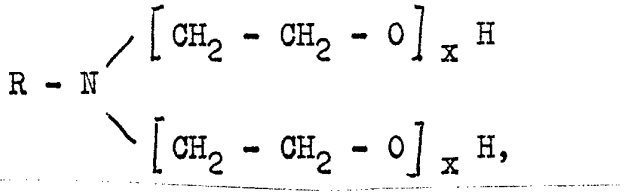


ISSN 0433-6461

4 Seiten

## Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) durch Umsetzung von 6-tert.-Butyl-4-methylphenol mit Schwefeldichlorid in Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bei Temperaturen von 250 K bis 300 K, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Reaktion in Gegenwart von 0,01 % bis 5 % von Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei R ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Aryl-Rest und x = 4 bis 120 ist, durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Reaktion in Gegenwart von vorzugsweise 0,1 bis 2 % von Verbindungen der obigen allgemeinen Formel durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß R in der obigen allgemeinen Formel ein Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-menthyphenol), das zur Stabilisierung gegen den thermooxidativen Abbau von Polymeren verwendet wird.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

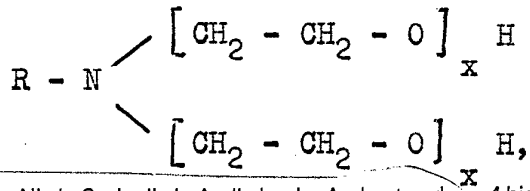
Die Herstellung von 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) durch Umsetzung von 6-tert.-Butyl-4-methylphenol mit Schwefeldichlorid in einem inerten Lösungsmittel wie aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffen und in Ethylether ist bekannt. Die Ausbeuten dieser Umsetzungen liegen z. T. unter 50 % 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) (US-PS 2841619). Ein großer Nachteil der Reaktion insgesamt ist, daß nach Zusatz von ca. 60 % Schwefeldichlorid die Reaktionsgeschwindigkeit äußerst gering ist und sehr lange Reaktionszeiten notwendig sind. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch Temperaturerhöhung möglich, wodurch aber die Bildung von Nebenprodukten begünstigt wird.
Gemäß GB-PS 2031432 wird in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel eine Erhöhung der Ausbeuten an 2,2'-Thiobis-(4-alkylphenolen) erreicht, wenn die Umsetzung in Gegenwart von Lewissäuren, besonders $SnCl_4$ und $ZnCl_2$, als Katalysatoren durchgeführt wird. Nachteilig ist, daß die Katalysatorreste aus dem Produkt entfernt werden müssen.
Gemäß DE-OS 3313440 werden bei der Synthese von 4,4'-Thiobis-(6-tert.-butyl-3-methylphenol) in aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel durch Zusatz von Carbonsäureamiden, besonders Dimethylformamid und Dimethylacetamid, die Ausbeuten erhöht. Nachteilig dabei ist, daß dieses Verfahren nicht auf Halogenkohlenwasserstoffe z. B. Tetrachlormethan übertragbar ist. Es wurde z. B. keine Wirkung von Dimethylformamid bei der Synthese des 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) beobachtet.
Das 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) ist in organischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen, sehr gut löslich. Nach beendeter Reaktion ist es deshalb notwendig, das Reaktionslösungsmittel abzutrennen und die Kristallisation in einem gesonderten Lösungsmittel, z. B. Alkohole, durchzuführen. Bei der Kristallisation treten bekanntlich bei Anwesenheit großer Mengen an Nebenprodukten große Verluste an Qualität und Quantität des 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenols) auf.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) in hoher Ausbeute und Reinheit.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Umsetzung von 6-tert.-Butyl-4-methylphenol mit Schwefeldichlorid zu 2,2'-Thiobis-(t-tert.-butyl-4-methylphenol) in hoher Ausbeute und Reinheit in Gegenwart eines geeigneten Zusatzstoffes durchzuführen.
Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) durch Umsetzung von 6-tert.-Butyl-4-methylphenol mit Schwefeldichlorid in Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bei von 250 K bis 300 K gelöst, wobei erfindungsgemäß die Reaktion in Gegenwart von 0,01 bis 5 % (bezogen auf eingesetztes Phenol) von Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei R ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest und x = 4 bis 120 ist, durchgeführt wird.
Es war überraschend, daß Verbindungen gemäß der obigen allgemeinen Formel, die tertiäre Aminoverbindungen darstellen, die Umsetzung von 6-tert.-Butyl-4-methylphenol mit Schwefeldichlorid stark beschleunigen und in der Kristallisationsstufe Qualität und Quantität des Produktes verbessern, wenn sie in Mengen vorzugsweise von 0,1 bis 2,0% vor der Reaktion zugesetzt werden. Dies trifft besonders zu, wenn R ein Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist. Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel werden durch Anlagerung von Ethylenoxid an das entsprechende Alkylamin hergestellt. Die Anzahl der Ethylenoxideinheiten, die an das Amin angelagert werden, ist für die Wirksamkeit ausschlaggebend. Erfindungsgemäß werden Produkte der allgemeinen Formel angewendet, in denen der Wert x zwischen 4 und 120 liegt, das heißt, am Molekül sind 8 bis 240 Ethylenoxidmoleküle angelagert worden. Vorteilhaft für die Anwendbarkeit der Verbindungen der obigen allgemeinen Formel ist, daß die Summe an sekundären und primären Amin kleiner als 5 Mol-% beträgt.
An die Ausführung der Reaktion von 6-tert.-Butyl-4-methylphenol mit Schwefeldichlorid sind gegenüber der bekannten Verfahrensweise keine weiteren zusätzlichen Maßnahmen erforderlich. Im allgemeinen wird 6-tert.-Butyl-4-methylphenol im Halogenkohlenwasserstoff oder einem Paraffinkohlenwasserstoff gelöst bzw. suspendiert im Reaktor vorgelegt, auf die entsprechende Temperatur gebracht und eine Lösung von Schwefeldichlorid im Lösungsmittel zudosiert. Die Zusätze, deren chmische Struktur die allgemeine Formel wiedergibt, werden bevorzugt vor Beginn der Umsetzung dem Reaktor zugeführt. Obwohl die Reaktionstemperatur in gewissen Grenzen variiert werden kann, werden hohe Ausbeuten zwischen 263 K und 283 K, vorzugsweise jedoch zwischen 268 K und 273 K, erhalten.
Nachdem die entsprechende Menge Schwefeldichlorid zugegeben wurde und wegreagiert ist, wird der entstandene Chlorwasserstoff ausgetrieben. Das Lösungsmittel wird vom Reaktionsansatz in bekannter Weise vollständig entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in einem Gemisch aus 70 bis 99% eines Alkohols mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 30% Wasser, vorzugsweise jedoch in einem Gemisch aus 90 bis 95% Methanol und 5 bis 10% Wasser, zur Kristallisation gebracht. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Zusätze entsprechend der allgemeinen Formel auch die Kristallisation des 2,2'-Thiobis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol) verbessern, wodurch das Produkt bei einmaliger Kristallisation mit hoher Reinheit erhalten wird und in der Mutterlauge in der Hauptsache die Nebenprodukte verbleiben.
Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß die Umsetzung beschleunigt wird, die Ausbeute und die Reinheit des Endproduktes erhöht werden und die Kristallisation verbessert wird.

**Ausführungsbeispiele**

**Beispiel 1**
In einem 1 l-Rührreaktor mit Intensivkühler und Gasableitungsrohr, Innenthermometer und einer Dosiereinrichtung werden 200 ml Tetrachlormethan, 100 g 6-tert.-Butyl-4-methylphenol und 1 g Octadecylamin-Ethylenoxid-Addukt mit 18 Ethylenoxideinheiten (R = Octadecyl-, x = 9) vorgelegt und auf eine Temperatur von 268 K gekühlt. Bei dieser Temperatur wird innerhalb von 5 Stunden 31 g Schwefeldichlorid gelöst in 200 ml Tetrachlormethan unter intensiven Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe des Schwefeldichlorids wird bis zum vollständigen Umsatz 2 bis 4 Stunden bei Temperaturen zwischen 268 K und 178 K nachgerührt. Danach wird durch Einleiten von 15 l Stickstoff/h der gebildete Chlorwasserstoff ausgetrieben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abdestilliert.
Der Rückstand wird in einem 0,5 l-Rührreaktor, ausgerüstet mit Intensivkühler und Innenthermometer in 80 ml eines Gemisches aus 95% Methanol und 5% Wasser bis zum Rückfluß erhitzt, wobei eine homogene Lösung entsteht. Anschließend wird langsam abgekühlt. Bei einer Temperatur von 323 K werden einige Impfkristalle zugegeben. Bei einer Temperatur von 318 K bis 323 K setzt die Kristallisation ein. Es wird weiter abgekühlt bis auf 273 K und bis zur vollständigen Kristallisation 2 Stunden bei 273 K gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und getrocknet.
Ausbeute: 89,3 g = 82%
Schmelzbereich: 357 bis 358 K

**Beispiel 2** (Vergleichsbeispiel)
Das Verfahren nach Beispiel 1 wird wiederholt, wobei das Octadecylamin-Ethylenoxid-Addukt nicht zugesetzt wurde. Im Unterschied zum Beispiel 1 wird 10 Stunden bei Temperaturen von 303 bis 310 K bis zum vollständigen Umsatz nachgerührt.
Ausbeute: 72,5 g = 66%
Schmelzbereich: 354 bis 356 K

**Beispiel 3**
Das Verfahren nach Beispiel 1 wird wiederholt, wobei 0,5 g Octadecylamin-Ethylenoxid-Addukt eingesetzt wurde.
Ausbeute: 85,4 g = 78%
Schmelzbereich: 356 bis 358 K

**Beispiel 4**
Das Verfahren nach Beispiel 1 wird wiederholt, wobei anstelle des Octadecylamin-Ethylenoxid-Adduktes 1,0 g eines Produktes zugesetzt werden, das durch Umsetzung eines technischen $C_{16}$- bis $C_{18}$-Alkylamingemisches mit Ethylenoxid hergestellt wurde und pro Stickstoffatom durchschnittlich 10 Ethylenoxidmoleküle angelagert enthält (Formel mit x = 5).
Ausbeute: 88,7 g = 81,4%
Schmelzbereich: 356 K bis 357 K

**Beispiel 5**
Das Verfahren nach Beispiel 1 wird wiederholt, wobei als Lösungsmittel ein Benzinkohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedebereich von 333 K bis 353 K eingesetzt wird, das in der Hauptsache aus n-Hexan besteht. Als Zusatzstoff wird das Addukt aus technischen $C_{16}$- bis $C_{18}$-Alkylamingemisch mit Ethylenoxid gemäß Beispiel 4) eingesetzt.
Im Unterschied zur Umsetzung in Tetrachlormethan wird in Paraffinkohlenwasserstoffen am Anfang der Reaktion mit einer Suspension des 6-tert.-Butyl-4-methylphenols im Lösungsmittel gearbeitet. Mit fortschreitender Umsetzung wird das Reaktionsgemisch homogen.
Ausbeute: 90,5 g = 83 %
Schmelzbereich: 356 K bis 358 K

**Beispiel 6** (Vergleichsbeispiel)
Das Verfahren nach Beispiel 5 wird wiederholt, wobei ohne Zusatz des Amin-Ethylenoxid-Adduktes gearbeitet wird. Dabei mußte nach beendeter Zugabe des Schwefeldichlorids 10 bis 12 Stunden bei einer Temperatur von 303 bis 313 K nachgerührt werden.
Ausbeute: 71,2 g = 65 %
Schmelbereich: 355 K bis 357 K