



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 69/732

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT SCHRIFT A5

11

632 734

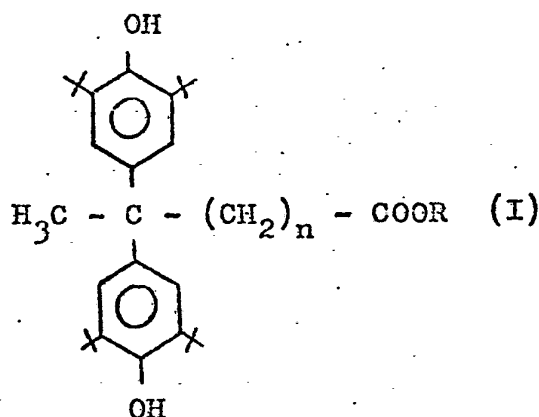
②① Gesuchsnummer: 1660/78	⑦③ Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)
②② Anmeldungsdatum: 15.02.1978	
③③ Priorität(en): 18.02.1977 DE 2706937	⑦② Erfinder: Dr. Norbert Mayer, Gablingen (DE) Dr. Hartmut Wiezer, Gersthofen (DE)
②④ Patent erteilt: 29.10.1982	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 29.10.1982	⑦④ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-alkylcarbonsäureestern.

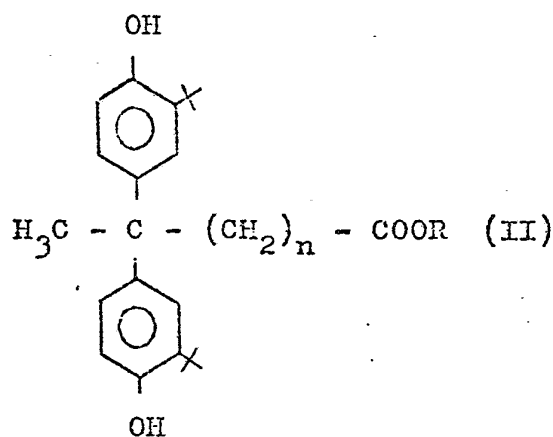
⑤⑦ Es wird ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-alkylcarbonsäureestern beschrieben, welches in hohen Ausbeuten zu einheitlichen Produkten führt und somit eine wirtschaftliche Produktion der als Antioxidantien für Kunststoffe dienenden Verbindungen möglich macht. Das Verfahren besteht darin, dass man Bis(3'-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-alkylcarbonsäureester in einem flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure mit Isobuten umsetzt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-alkylcarbonsäureestern der allgemeinen Formel I



in der n eine ganze Zahl von 1 bis 4, und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, dadurch gekennzeichnet, dass man Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-alkylcarbonsäureester der Formel II

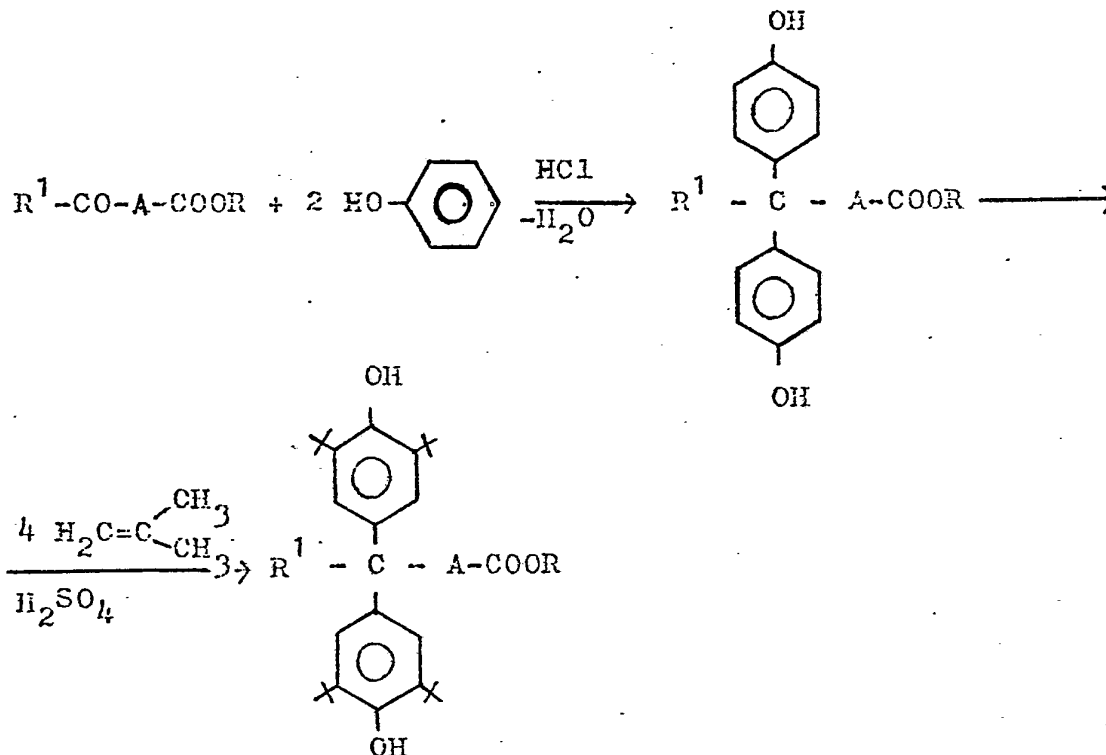


in der n und R die vorstehend angegebene Bedeutung haben, in einem flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel und in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator mit Isobuten bei 40 bis 90 °C umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der als Lösungsmittel dienende Kohlenwasserstoff Toluol oder Äthylbenzol ist.

In der JA-PS 7 789/67 ist ein Verfahren zur Herstellung von Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-alkylcarbonsäureestern beschrieben, welches darin besteht, dass man gemäß nachstehender Reaktionsgleichung Ketocarbonsäure-

ester mit Phenol zu Bis-(4'-hydroxy-phenyl)-alkylcarbonsäureestern kondensiert, worauf man diese mit Isobuten in Gegenwart von Schwefelsäure peralkyliert.



R = niedriges Alkyl, R¹ = H, Alkyl, Aryl, A = eine gegebenenfalls verzweigte Alkylkette.

Wie eigene Arbeiten zeigten, liefert dieses Verfahren keine kristallisierenden Produkte, weil offensichtlich schon bei der Kondensationsreaktion Produktgemische entstehen,

welche allen Versuchen, sie zur Kristallisation zu bewegen, 65 trotzen. Durch die Alkylierungsreaktion werden diese Produktgemische noch uneinheitlicher, da bei nicht vollständiger Alkylierung neben den peralkylierten Verbindungen Mono-, Di- und Trialkylphenolcarbonsäureester gebildet

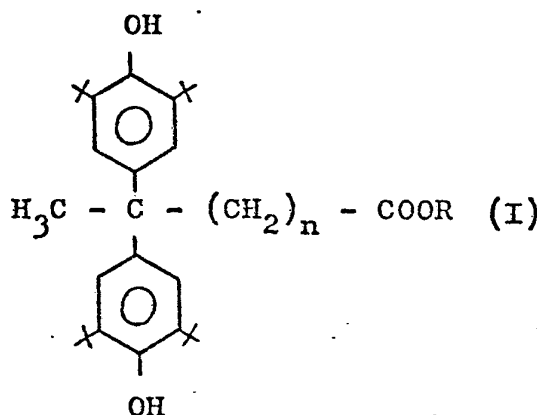
werden. Es ist somit nicht verwunderlich, dass auch die Verfahrensprodukte nicht zur Kristallisation zu bringen sind.

Die genannten Schwierigkeiten sind in der zitierten JA-PS, Beispiele 2 und 4, angedeutet, indem dort ausgeführt ist, dass gelegentlich das Rohprodukt der 1. Verfahrensstufe säulenchromatografisch gereinigt werden muss. Eine derartige Reinigung stellt eine umständliche und zeitraubende Labormethode dar, die in den technischen Massstab nicht zu übertragen ist. Auch das Fehlen jeglicher Angaben über die erzielten Ausbeuten an Endprodukten deutet auf den unbefriedigenden Reaktionsverlauf bei dieser Verfahrensweise hin.

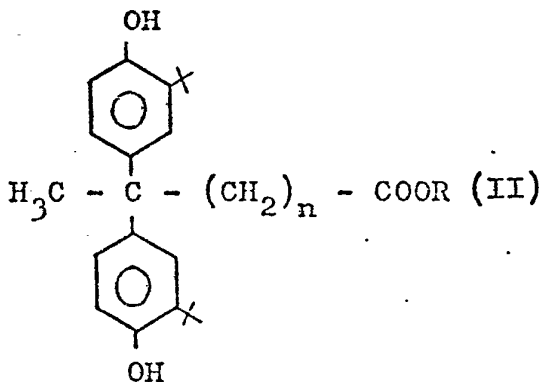
Der Grund für die schlechten Ausbeuten und die notwendigen, umständlichen Reinigungsmassnahmen ist augenscheinlich der, dass Phenol bei der Kondensation mit den Ketocarbonsäureestern nicht nur in p-Stellung, sondern auch in den o-Stellungen reagiert. Darüber hinaus ist es, wie aus der Phenolharzchemie bekannt, zur Mehrfachkondensation befähigt.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-alkylcarbonsäureestern, welches die genannten Nachteile nicht aufweist und in hohen Ausbeuten zu einheitlichen Produkten führt und somit eine wirtschaftliche Produktion der als Antioxidantien für Kunststoffe dienenden Verbindungen überhaupt erst möglich macht.

Dieses Verfahren zur Herstellung von Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-alkylcarbonsäureestern der allgemeinen Formel I



in der n eine ganze Zahl von 1 bis 4, und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass man Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-alkylcarbonsäureester der Formel II



in der n und R die vorstehend angegebene Bedeutung haben, in einem flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoff als Lö-

sungsmittel und in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator mit Isobuten bei 40 bis 90 °C umgesetzt.

Die erfindungsgemässe Arbeitsweise besitzt gegenüber der im Stand der Technik beschriebenen eine Reihe von wesentlichen Vorteilen. So ist neben der Tatsache, von den mühselos rein herstellbaren o-Tertiärbutylphenolcarbonsäureestern ausgehen zu können, zu vermerken, dass die Einführung der noch fehlenden zwei Isobutylgruppen pro Mol Ester unter Einsatz der äquivalenten Menge Isobuten möglich ist, während nach dem Stand der Technik etwa das 2- bis 3fache der theoretisch erforderlichen Isobutenmenge gebraucht wird. Abgesehen von der wirtschaftlichen Bedeutung eines niedrigen Isobuten-Verbrauches wird erfindungsgemäss aber auch ein Reaktionsprodukt erhalten, welches kaum mit Polyisobuten verunreinigt ist, ein Umstand, der die Reinigung des rohen Verfahrensendproduktes erheblich vereinfacht und erleichtert.

Weitere Vorteile sind kurze Reaktionszeiten von 5 bis 8 Stunden, die Unempfindlichkeit der Alkylierungsreaktion gegenüber Temperaturschwankungen sowie die Möglichkeit, den Alkylierungskatalysator in einfacher Weise aus dem Reaktionsgemisch wieder zu entfernen und rückzugewinnen zu können.

Die erfindungsgemäss zu alkylierenden Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-alkylcarbonsäureester der Formel (II) sind leicht zugänglich, beispielsweise durch Kondensation von Ketocarbonsäureestern mit o-tert.-Butylphenol nach den Angaben der DE-AS 1 953 332, bzw. nach O. Mauz in Liebigs Ann. Chem. 1974 (3), Seiten 345-351.

Als Lösungsmittel geeignete, flüssige, aromatische Kohlenwasserstoffe, die in einer Menge eingesetzt werden, die dem 0,1- bis 10, vorzugsweise 0,8- bis 1,5fachen des Gewichts des Ausgangsproduktes der Formel (II) entspricht, sind Chlorbenzol, Nitrobenzol, Benzol, vorzugsweise Alkylbenzole wie Xylol, Mesitylen, Toluol, Cumol und insbesondere Äthylbenzol.

Die als Katalysator dienende p-Toluolsulfonsäure wird in einer Menge von 0,01 bis 0,2, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 und insbesondere 0,09 bis 0,11 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials der Formel (II) verwendet.

Die Alkylierung lässt sich bei Temperaturen zwischen 40 und 90, vorzugsweise 45 und 80 °C, durchführen. Die höchsten Ausbeuten erhält man bei ca. 55 bis 70 °C. Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen im Bereich von ca. 5 bis 8 Stunden.

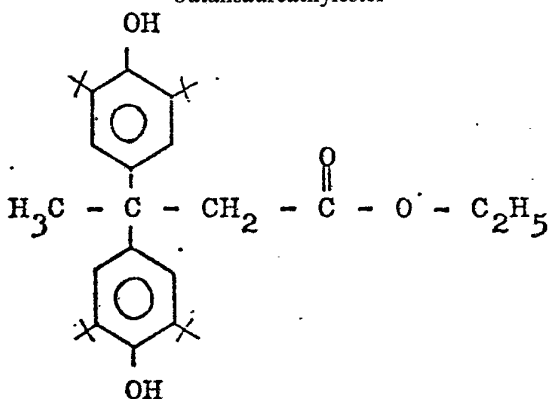
An Isobuten werden nur die theoretisch erforderlichen Mengen, d. h. pro Mol Ausgangsverbindung (II) 2 Mole, benötigt; in der Praxis arbeitet man im allgemeinen mit 2,01 bis 2,1 Mol.

Das Verfahren wird im einzelnen so durchgeführt, dass man in die bei der Umsetzungstemperatur gehaltene Reaktionsmischung aus zu alkylierendem Ester, Lösungsmittel und Katalysator unter intensivem Rühren das Isobuten nach Massgabe der Aufnahmegeschwindigkeit einleitet. Gegebenenfalls kann auch unter Druck gearbeitet werden. Wenn die berechnete Menge verbraucht ist, wird zur Entfernung des Katalysators mit Wasser extrahiert. Aus der organischen Phase gewinnt man nach Abdestillieren des Lösungsmittels das rohe Verfahrensprodukt, das gegebenenfalls umkristallisiert wird. Die wässrige, den Katalysator enthaltende Phase kann zur Rückgewinnung desselben aufgearbeitet werden, indem man – gegebenenfalls nach Reinigung durch Filtration über eine adsorbierend wirkende Substanz wie Kohle, Kieselgel oder dgl. – diese zur Trockene eindampft. Die Ausbeute beträgt 90% und mehr des ursprünglich eingesetzten Katalysatorgewichtes.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1

3,3-Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-butansäureäthylester



In eine Mischung aus 600 g 3,3-Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butansäureäthylester, hergestellt nach den Angaben der DE-AS 1 953 332, und 700 g Äthylbenzol wird in Gegenwart von 60 g p-Toluolsulfonsäure bei 65 bis 70 °C unter intensivem Rühren langsam Isobuten eingeleitet. Nach 5 Stunden sind 165 g, d.i. 1 Gew.-% mehr als die für die Perbutylierung berechnete Menge, aufgenommen worden.

Nun wird der Reaktionsansatz mit 1.500 ml Äthylbenzol verdünnt und zur Entfernung des Katalysators 4 mal mit je 100 ml destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Die wässrigen Phasen werden gesammelt, um später aus ihnen den Katalysator wiederzugewinnen.

Die organische Phase wird zur Entfernung letzter Katalysatorreste mit 50 ml stark verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt (das Waschwasser wird verworfen), worauf man das Lösungsmittel destillativ entfernt und den Rückstand aus Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 564 g eines bei 113,2 °C schmelzenden Produktes (74,5% der Theorie)

$C_{34}H_{52}O_4$ (MG 524)

ber.: C 78,0 H 9,9%

gef.: C 78,1 H 10,2%

Zur Rückgewinnung der Hauptmenge der p-Toluolsulfonsäure werden die vereinigten Waschwässer mit etwas Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und zur Trockene eingedampft. Man erhält 53 g von bei ca. 102 °C schmelzendem p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, welches ohne weitere Reinigung bei einem weiteren Alkylierungsansatz wieder Verwendung finden kann.

Beispiel 2

3,3-Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-butansäuremethylester

In analoger Weise wurde der entsprechende Methylester hergestellt. Er besitzt einen Fp. von 177 bis 181 °C.

$C_{33}H_{50}O_4$ (MG 510)

ber.: C 77,6 H 9,8%

gef.: C 77,3 H 10,0%

Beispiel 3

3,3-Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-butansäureisopropylester

426 g 3,3-Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-butansäureisopropylester (Fp. 176 °C), hergestellt nach den Angaben der DE-AS 1 953 332, Beispiel 1, werden in 500 ml Äthylbenzol in Gegenwart von 40 g p-Toluolsulfonsäure unter intensivem Rühren bei 67 °C 5 Stunden mit Isobuten umgesetzt. Der Ansatz hat in dieser Zeit um 115 g an Gewicht zugenommen. Der Reaktionsansatz wird mit 1 l Äthylbenzol

4

verdünnt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers von der p-Toluolsulfonsäure befreit. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird aus Toluol umkristallisiert.

5 Ausbeute: 502 g (93% der Theorie) eines bei 124 °C schmelzenden Produktes.

$C_{35}H_{55}O_4$ (MG 539)

ber.: C 77,9 H 10,2%

gef.: C 77,8 H 10,2%

10

Beispiel 4

3,3-Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butansäurebutylester

15 In analoger Weise ist das n-Butyl-Derivat aus dem 3,3-Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butansäurebutylester (Fp. 147 °C) in 72%iger Ausbeute zugänglich. Schmelzpunkt 148 °C.

$C_{36}H_{57}O_4$ (MG 553)

ber.: C 78,1 H 10,3%

20 gef.: C 77,8 H 10,3%

Beispiel 5

3,3-Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butansäure-n-octylester

25 99,2 g 3,3-Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butansäureoctylester werden in 125 ml Toluol in Gegenwart von 10 g p-Toluolsulfonsäure gemäss Beispiel 1 5 Stunden mit Isobuten-Gas behandelt und nach Verdünnen mit 250 ml Toluol durch Ausschütteln mit Wasser von der p-Toluolsulfonsäure befreit. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Isopropanol aufgenommen und durch

30 Zusatz von Heptan zur Kristallisation gebracht. Man erhält 440 g (73% der Theorie) der gewünschten Verbindung vom Fp. 69 °C.

$C_{40}H_{64}O_4$ (MG 608)

35 ber.: C 79,6 H 10,5%

gef.: C 79,0 H 11,8%

Beispiel 6

3,3-Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-butansäure-n-octadecylester

40 Nach der in Beispiel 1 gegebenen Vorschrift werden 123 g 3,3-Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-butansäureoctadecylester (Fp. 109 °C) in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit Isobuten umgesetzt. Man erhält nach Umkristallisation aus Toluol/Heptan 104 g (69% der Theorie) der gewünschten, bei 42 °C schmelzenden Verbindung.

$C_{50}H_{84}O_4$ (MG 748)

ber.: C 80,2 H 11,2%

gef.: C 80,2 H 11,5%

50

Beispiel 7

5,5-Bis-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-hexansäuremethylester

55 85,2 g 5,5-Bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-hexansäuremethylester (Fp. 64,5 °C), hergestellt durch Kondensation von 5-Oxo-hexansäuremethylester mit 2 Mol o-tert.-Butylphenol, werden in 125 ml Toluol in Gegenwart von 8 g p-Toluolsulfonsäure 5 Stunden bei 70 °C unter kräftigem Rühren mit der berechneten Menge Isobuten-Gas umgesetzt. Der Ansatz wird sodann mit 250 ml Toluol verdünnt und mit Wasser mehrmals bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Den nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Isopropanol.

65 Ausbeute: 79 g (73% der Theorie) eines kristallinen Produktes vom Fp. 142 °C.

$C_{35}H_{54}O_4$ (MG 538)

ber.: C 78,1 H 10,0%

gef.: C 78,1 H 10,3%