



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 749821

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 18.10.76 (21) 2410436/23-04

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 23.07.80. Бюллетень № 27

Дата опубликования описания 23.07.80

(51) М. Кл.³

С 07 С 39/16

С 07 С 37/12

(53) УДК 547.639.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Я. А. Гурвич, С. Т. Кумок, Г. Г. Латышева, А. И. Рыбак,
Е. Л. Стыскин, А. Г. Лиакумович, Ю. И. Мичуров, Р. А. Филипова,
В. А. Яншевский, Г. И. Рутман и И. Ю. Логутов

(71) Заявители

Научно-исследовательский институт резиновых и латексных изделий
и Стерлитамакский опытно-промышленный нефтехимический завод

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,4,6-ТРИ(3,5-ДИТРЕТ.БУТИЛ-
-4-ОКСИБЕНЗИЛ) МЕЗИТИЛЕНА

1

Изобретение относится к получению трисфенолов, в частности к усовершенствованному способу получения 2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензил) мезитилена, являющегося эффективным стабилизатором пластических масс и других органических продуктов, в особенности тех из них, которые перерабатывают при повышенных температурах или эксплуатируют в условиях вакуума и высоких температур.

Известны способы получения 2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензил) мезитилена алкилированием мезитилена 3,5-дитрет.бутил-4-оксибензиловым спиртом [1] или его сложным эфиром [2].

Однако по первому способу на алкилирование мезитилена используют большой избыток труднодоступного 3,5-дитрет.бутил-4-оксибензинового спирта: 4 моль (вместо 3 по теории) на 1 моль мезитилена. При этом выход целевого продукта составляет 55-60% от теории в расчете на алкилирующий агент.

При алкилировании мезитилена сложными эфирами 3,5-дитрет.бутил-4-оксибензинового спирта по второму способу выход 2, 4, 6-три

2

(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензил) мезитилена также не превышает 60% в расчете на сложный эфир.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения 2, 4, 6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензил) мезитилена алкилированием мезитилена 2, 6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенолом или бис(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензиловым) эфиром в растворителе — хлоралкане, согласно которому способ осуществляют при постепенной подаче катализатора — серной кислоты к смеси реагентов при температуре (-20)-(+20)°С. Полученную при этом реакционную массу отделяют от кислоты и нейтрализуют щелочным агентом — гидроокисью натрия в виде 5-7%-ного водного раствора. Выход целевого продукта составляет 60-67% от теории в расчете на алкилирующий агент [3].

Недостатками способа являются образование большого количества сточных вод и низкий выход целевого продукта, обусловленный тем, что алкилирующий агент берут на реакцию с избытком 30% (4 моль вместо 3 по теории

на 1 моль мезитилена). При осуществлении процесса этот избыток необходим для получения целевого продукта высокой степени чистоты, практически не содержащего примеси 2,4-ди(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензил)мезитилена (продукт А). Однако при этом 15-20% 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола превращается в побочный продукт (продукт В)-4,4-метиленис-(2,6-дитрет.бутилфенол). Отмывка этой примеси от целевого продукта приводит к снижению выхода последнего и требует большого расхода метанола на промывку.

Цель изобретения — повышение выхода целевого продукта, уменьшение образования побочных продуктов, сокращение расхода реагентов и устранение образования сточных вод.

Для достижения указанной цели мезитилен растворяют в хлоралкане и полученный при этом раствор обрабатывают одновременно серной кислотой и 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенолом или бис-(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензиловым) эфиром, предварительно растворенным в хлоралкане, а в качестве щелочного агента используют газообразный аммиак.

Способ получения 2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензил) мезитилена осуществляют следующим образом.

Готовят раствор алкилирующего агента в хлоралкане. В реактор загружают раствор мезитилена в хлоралкане. К раствору мезитилена в течение заданного времени одновременно добавляют серную кислоту и раствор алкилирующего агента, причем избыток последнего не превышает 15% от теоретически необходимого количества. Реакцию ведут при температуре (-20)-(+20)°С. По окончании реакции отделяют отработанную кислоту, реакционную массу нейтрализуют газообразным аммиаком, отфильтровывают выпавший осадок сульфата аммония и выделяют целевой продукт известными методами.

Пример 1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и двумя капельными воронками, загружают 100 мл хлористого метилена и 6,84 г (0,047 моль) мезитилена. Смесь при размешивании охлаждают до 0°С и одновременно добавляют 21 г (0,2 моль) серной кислоты и раствор 50 г (0,2 моль) 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола в 30 мл хлористого метилена в течение 30-40 мин, поддерживая температуру 0-3°С.

Затем реакционную массу размешивают при этой температуре еще 30 мин и отбирают пробу для анализа методом ГЖХ.

В реакционной массе содержится, %: целевой продукт 94,2; продукт А 0,7; продукт В 5,1.

Кислотный слой отделяют, а органический нейтрализуют газообразным аммиаком. Отделяют фильтрацией выпавший сульфат аммония, отгоняют хлористый метилен и выделяют 2,4,6-три-(3,4-дитрет.бутил-4-оксибензил) мезитилен.

Получают 39,1 г целевого продукта, что составляет 88,6% от теории, считая на мезитилен, или 76,1% от теории, считая на 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенол.

Пример 2. В описанный ранее реактор загружают 100 мл хлористого метилена и 7,2 г (0,06 моль) мезитилена. Смесь при размешивании охлаждают до 0°С и одновременно добавляют 21 г (0,2 моль) 94%-ной серной кислоты и раствор 50 г (0,2 моль) 2,5-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола в 100 мл хлористого метилена в течение 30-40 мин, поддерживая температуру 0-3°С. Затем реакционную массу размешивают при этой температуре еще 30 мин, отбирают пробу для анализа и обрабатывают как в примере 1.

Реакционная масса содержит, %: целевой продукт 94,0; продукт А 2,2; продукт В 3,8.

Выход целевого продукта 41,4 г, что составляет 89,1% от теории, считая на мезитилен, или 80,2% в расчете на алкилирующий агент.

Пример 3. В описанный ранее реактор загружают 13 мл хлористого метилена и 1,03 г (0,0086 моль) мезитилена. Смесь при размешивании охлаждают до 0°С и одновременно добавляют 2,71 г 94%-ной (0,026 моль) серной кислоты и раствор 6,5 г (0,026 моль) 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола в 13 мл CH_2Cl_2 , поддерживая температуру 0-3°С. Затем реакционную массу размешивают при этой температуре еще 30 мин, отбирают пробу для анализов и обрабатывают как в примере 1.

В реакционной массе содержится, %: целевой продукт 91,7; продукт А 6,6; продукт В 1,7.

Получают 5,4 г целевого продукта, что составляет 81,5% от теории, считая на мезитилен, или 81,0% от теории, считая на 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенол.

Пример 4. В описанный ранее реактор загружают 13 мл хлористого метилена и 1,11 г (0,0093 моль) мезитилена. Смесь при размешивании охлаждают до 0°С и одновременно добавляют 2,71 г (0,026 моль) 94%-ной серной кислоты и раствор 6,5 г (0,026 моль) 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола в 13 мл хлористого метилена, поддерживая температуру 0-3°С. Затем реакционную массу размешивают при этой температуре еще 30 мин, отбирают пробу для анализа и обрабатывают как в примере 1.

В реакционной массе содержится, %: целевой продукт 80,5; продукт А 18,3; продукт В 1,21.

Получают 5,1 г целевого продукта, что составляет 70,9% от теории, считая на мезитилен,

или 76,0% от теории, считая на 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенол.

Пример 5. В описанный ранее реактор загружают 100 мл хлористого метилена и 7,2 г (0,06 моль) мезитилена.

Смесь при размешивании охлаждают до 0°C и одновременно постепенно добавляют раствор 45 г (0,099 моль) бис-(3,5-дитрет.бутил-4-оксibenзилового) эфира в 100 мл хлористого метилена и 8 г (0,08 моль) 94%-ной серной кислоты, поддерживая температуру 0-3°C. Затем реакционную массу размешивают при этой температуре еще 30 мин и отбирают пробу для анализа.

В реакционной массе содержится, %: целевой продукт 93,8; продукт А 2,5; продукт В 3,7.

Отделяют кислотный слой, а органический нейтрализуют газообразным аммиаком. Отфильтровывают выпавший сульфат аммония, отгоняют хлористый метилен и выделяют целевой продукт.

Выход 2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил) мезитилена 40,5 г, что составляет 87,2%, считая на мезитилен, или 79,2%, считая на эфир.

Пример 6 (сравнительный). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, капельной воронкой, загружают 200 мл хлористого метилена, 50 г (0,2 моль) 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола и 6,02 г (0,05 моль) мезитилена.

Смесь охлаждают при размешивании до 0°C и постепенно в течение 30 мин добавляют 22 г 94%-ной (0,2 моль) серной кислоты, поддерживая температуру 0-3°C. Затем реакционную массу размешивают еще 30 мин при этой температуре.

По окончании выдержки отбирают пробу реакционной массы и методом газожидкостной хроматографии определяют в ней содержание продуктов реакции.

В реакционной массе содержится, %:

2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил) мезитилен	79,5
2,4-ди(3,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил) мезитилен	17,2
4,4-метиленбис(2,6-дитрет.бутилфенола)	3,3

Затем реакционную массу нейтрализуют 7%-ным раствором NaOH, отделяют водный слой и из органического слоя выделяют 2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил) мезитилен.

Выход продукта 30,7 г, что составляет 79,3% от теории в расчете на мезитилен, или 59,5% в расчете на 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенол. Т. пл. полученного продукта 239,0-239,5°C.

Пример 7 (сравнительный). В описанный ранее реактор (емк. 25 мл) загружают

12 мл хлористого метилена, 2,70 г (0,006 моль) бис-(3,5-дитрет.бутил-4-оксibenзилового) эфира и 0,4 г (0,003 моль) мезитилена. Смесь охлаждают при размешивании до 0°C и постепенно в течение 60 мин добавляют 1,22 г (0,012 моль) 94%-ной серной кислоты, поддерживая температуру 0-3°C. Затем реакционную массу размешивают еще 30 мин при этой температуре.

По окончании выдержки отбирают пробу реакционной массы и методом газожидкостной хроматографии определяют в ней содержание продуктов реакции.

В реакционной массе содержится, %: целевой продукт 82,0; продукт А 2,5; продукт В 15,5.

При уменьшении количества алкилирующего агента с 4 до 3,5 моль на 1 моль мезитилена выход 2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил) мезитилена резко падает за счет образования значительных количеств побочного продукта, от которого целевой продукт практически невозможно очистить.

Например, при соотношении 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенол:мезитилен:H₂SO₄ равном 3,5:1:3,5 (загрузка соответственно 43,70; 6,02 и 19,25 г) и проведении реакции в описанных условиях реакционная масса содержит, %: целевой продукт 75,2; продукт А 9,6; продукт В 15,2.

Пример 8. В реактор, описанный в примере 1, загружают 100 мл хлористого метилена и 7,2 г (0,06 моль) мезитилена. Смесь охлаждают при размешивании до -20°C и одновременно постепенно добавляют раствор 50 г (0,2 моль) 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола в 100 мл хлористого метилена и 21 г (0,2 моль) серной кислоты в течение 30 мин, поддерживая температуру -20°C. Реакционную массу дополнительно размешивают 120 мин при -20°C, отбирают пробу для анализа и обрабатывают аналогично примеру 1, получая 34,8 г 2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксibenзил)-1,3,5-триметилбензола, что составляет 75,0% от теории, считая на мезитилен, или 68,0% от теории, считая на алкилирующий агент.

По данным анализа, реакционная масса содержит, %: целевой продукт 82,0; продукт А 12,4; продукт В 5,6.

Пример 9. В реактор, описанный в примере 1, загружают 100 мл дихлорэтана и 7,2 г (0,06 моль) мезитилена. Смесь охлаждают при размешивании до 12°C и одновременно добавляют раствор 50 г (0,2 моль) 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола в 100 мл дихлорэтана и 21 г (0,2 моль) серной кислоты в течение 30 мин, поддерживая температуру 12°C. Реакционную массу размешивают дополнительно 60 мин при 12°C, отбирают пробу для анализа и обрабатывают аналогично приме-

ру 1, получая 35,2 г целевого продукта, что составляет 75,8% от теории, считая на мезитилен, или 68,5% от теории, считая на 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенол.

По данным анализа, а. реакционной массе содержится, %: целевой продукт 83,8; продукт А 6,5; продукт В 9,7.

Пример 9. В реактор, описанный в примере 1, загружают 100 мл четыреххлористого углерода и 7,2 г (0,06 моль) мезитилена. Смесь 10 перемешивают и при +20°С одновременно постепенно добавляют раствор 50 г (0,2 моль) 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенола, 100 мл четыреххлористого углерода и 21 г (0,2 моль) серной кислоты в течение 30 мин, поддерживая 15 температуру 20°С. Реакционную массу дополнительно перемешивают 30 мин при +20°С, отбирают пробу для анализа и обрабатывают аналогично 20 примеру 1, получая 37,4 г целевого продукта, что составляет 80,5% от теории, считая на мезитилен, или 73,0% от теории, считая на 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенол.

По данным анализа, реакционная масса содержит, %: целевой продукт 87,2; продукт А 4,1; продукт В 8,7.

Проведение реакции по предлагаемому способу позволяет сократить расход алкилирующего агента и серной кислоты на 20-25% по сравнению с известным способом, соответственно на 20-25% 30 уменьшается количество отходной кислоты, в 2-3 раза — количество фенольных отходов, вдвое сокращается расход метанола на промывку конечного продукта и полностью устраняются сточные воды. При этом качество продукта не ухудшается (т. пл. 239-240°С), а выход в 35

расчете на алкилирующий агент увеличивается на 10-15%.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

5 Способ получения 2,4,6-три(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензил) мезитилена алкилированием мезитилена 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенолом или бис-(3,5-трет.бутил-4-оксибензиловым) эфиром в присутствии катализатора — серной кислоты и растворителя — хлоралкана при 10 температуре (-20)-(+20)°С с последующей нейтрализацией полученной при этом реакционной массы щелочным агентом, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения 15 выхода целевого продукта, уменьшения образования побочных продуктов, сокращения расхода реагентов и устранения образования сточных вод, мезитилен растворяют в хлоралкане и полученный при этом раствор обрабатывают 20 одновременно серной кислотой и 2,6-дитрет.бутил-4-метоксиметилфенолом или бис-(3,5-дитрет.бутил-4-оксибензиловым) эфиром, предварительно растворенным в хлоралкане, а в качестве щелочного агента используют газо- 25 образный аммиак.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3026264, кл. 252-52, 1962.

2. Патент Великобритании № 1202762, кл. С 2 С, 1960.

3. "Разработка способа получения стабилизатора А0-40". Отчет № 2419 НИИР и Стерлит- 35 амакского опытно-промышленного завода СКИ-3. ДСП, 1974 (прототип).

Редактор А. Маковская

Составитель Н. Базлева

Техред А. Куликовская Корректор М. Пожо

Заказ 4421/6

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4