



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 43/307
C 08 F 2/50

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



PATENT SCHRIFT A5

632 228

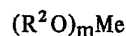
<p>① Gesuchsnummer: 4435/77</p> <p>② Anmeldungsdatum: 07.04.1977</p> <p>③ Priorität(en): 14.04.1976 DE 2616382 14.04.1976 DE 2616588</p> <p>④ Patent erteilt: 30.09.1982</p> <p>⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1982</p>	<p>⑦ Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)</p> <p>⑧ Erfinder: Dr. Werner Kuester, Ludwigshafen a.Rh. (DE) Dr. Lucien Thil, Ludwigshafen a.Rh. (DE)</p> <p>⑨ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich</p>
--	--

⑤ Verfahren zur Herstellung von Monoacetalen aromatischer 1,2-Diketone.

⑤ Die Monoacetale aromatischer 1,2-Diketone der Formel I werden hergestellt, indem man die entsprechenden 1,2-Diketone in einem organischen Lösungsmittel mit einem Alkylierungsmittel



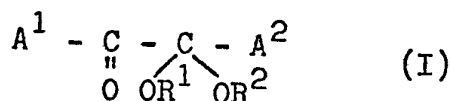
und einem Alkoholat



umsetzt.

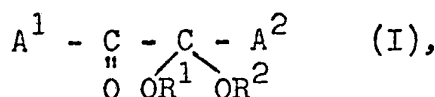
Die Substituenten in der Formel I haben die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Die hergestellten nicht-cyclischen unsymmetrischen Monoacetale eignen sich als Photoinitiatoren für strahlenhärtbare Gemische.



PATENTANSPRÜCHE

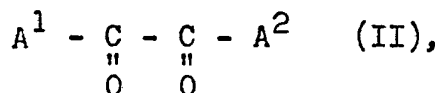
1. Verfahren zur Herstellung von Monoacetalen aromatischer 1,2-Diketone der Formel (I)



worin

A^1 und A^2 gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte aromatische Reste und

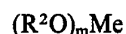
R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 C-Atomen darstellen, aus entsprechenden aromatischen 1,2-Diketonen der Formel (II)



dadurch gekennzeichnet, dass man die 1,2-Diketone der Formel (II) in einem organischen Lösungsmittel mit einem Alkylierungsmittel



und einem Alkoholat



umsetzt, wobei R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, n und m ganze Zahlen von 1 bis 3, X einen ein- bis dreibasischen Säurerest und Me ein Metall der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente darstellen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^2 verschiedene Reste der angegebenen Art darstellen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkylierungsmittel $(R^1)_nX$ verwandt wird, worin X den Säurerest der Schwefelsäure, den Rest einer Sulfonsäure oder einen Halogenrest darstellt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Dioxan angewandt wird.

5. Verwendung der gemäß dem Verfahren von Anspruch 2 hergestellten nichtcyclischen unsymmetrischen Monoacetalen aromatischer 1,2-Diketone als Photoinitiatoren für strahlenhärtbare Gemische.

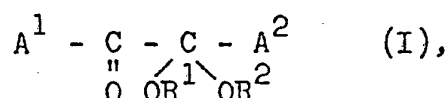
Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Monoacetalen aromatischer 1,2-Diketone aus den entsprechenden 1,2-Diketonen.

Es ist bekannt, dass man ungesättigte Monomere oder deren Gemische mit ungesättigten Polymeren in Gegenwart von Photoinitiatoren durch UV-Strahlung polymerisieren kann. Obwohl bereits viele Photoinitiatoren bekannt sind, wird deren praktische Anwendbarkeit durch eine ihnen anhaftende Nachteile eingeschränkt. Deshalb sind neue Verbindungen von besonderem Interesse, die für diesen Verwendungszweck geeignet sind. Zu den in neuerer Zeit entdeckten Photoinitiatoren gehören Verbindungen vom Typ der Benzilmonoacetale (vgl. US-PS 3 715 293, DE-OS 2 232 365, DE-OS 2 337 813), die einige der früher bei anderen Photo-

initiatoren bemängelten Nachteile nicht mehr aufweisen. Das bekannte Verfahren zur Herstellung von Verbindungen dieses Typs wird von Kuhn und Trieschmann in den Chemischen Berichten 94, 2258 (1961) und in der DE-OS 2 337 813 beschrieben, gemäß dem Verbindungen vom Benziltyp mit Dialkylsulfid in Gegenwart von Säure und Alkohol zu den entsprechenden Monoacetalen umgesetzt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Monoacetalen aromatischer 1,2-Diketone aus den entsprechenden 1,2-Diketonen zu finden, das eine verbesserte einfache Produktion in hohen Ausbeuten wirtschaftlich günstig ermöglicht und zudem eine Produktion von nichtcyclischen unsymmetrischen Monoacetalen der genannten Art möglich macht.

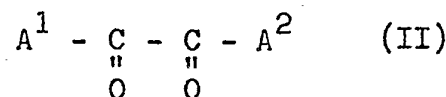
Es wurde nun gefunden, dass man Monoacetale aromatischer 1,2-Diketone der Formel (I)



worin

A^1 und A^2 gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls Substituenten tragende aromatische Reste und

R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls Substituenten tragende Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 C-Atomen darstellen aus entsprechenden aromatischen 1,2-Diketonen der Formel (II)



besonders vorteilhaft herstellen kann, wenn man die 1,2-Diketone der Formel (II) in einem organischen Lösungsmittel mit einem Alkylierungsmittel $(R^1)_nX$ und einem Alkoholat $(R^2O)_mMe$ umsetzt, wobei R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, n und m ganze Zahlen von 1 bis 3, X einen ein- bis dreibasischen Säurerest und Me ein Metall der ersten 3 Hauptgruppen (Gruppen 1a, 2a, 3a) und insbesondere der Atomzahlen 11 bis 20 aus diesen Gruppen des Periodensystems der Elemente darstellen.

Geeignete aromatische Diketone der Formel (II) sind besonders solche, bei denen A^1 und A^2 einen unsubstituierten oder substituierten Benzolrest darstellen, wobei als Substituenten vor allem C_1 - C_{10} -Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl- oder Phenylreste, C_1 - C_{10} -Alkoxyalkylreste, C_1 - C_{10} -Alkoxyreste oder Halogenatome in Frage kommen.

Beispiele für sehr geeignete aromatische 1,2-Diketone, die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden können, sind Benzil und substituierte Benzile wie 4,4'-Dimethylbenzil, 4,4'-Diisopropylbenzil, 4,4'-Diphenylbenzil, 2,2'-Dimethoxybenzil, 4,4'-Dimethoxybenzil, 4-Methylbenzil, 3-Methoxybenzil, 2,2'-Dimethylbenzil, 4-Chlor-4'-phenylbenzil, 4,4'-Dichlorbenzil, 3,3'-Dibrombenzil, 2,4,2',4'-Tetramethylbenzil, 2,4,6-Trimethylbenzil, 2,4-Dichlor-4'-methylbenzil. Die Herstellung dieser Benzilderivate ist in der Literatur beschrieben; sie kann z. B. durch Oxidation der entsprechenden Benzoinen erfolgen.

Für das Verfahren geeignete Alkylierungsmittel haben die genannte Formel $(R^1)_nX$ und sind Ester ein- bis dreibasischer Säuren, insbesondere von ein Schwefel-, ein Phosphor- oder ein Halogenatom enthaltenden Säuren. Genannt seien die Ester der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, die Ester der Halogenwasserstoffsäuren wie die Chloride, Bromide und Jodide sowie der aliphatischen und aromatischen Sulfonsäuren wie

die Mesylate, Tosylate, Brosylate und Benzolsulfonate. Besonders geeignet sind die Sulfate, Halogenide und Sulfonsäureester, von denen die Sulfate bevorzugt verwandt werden. Der Esterrest R^1 stellt gegebenenfalls Substituenten tragende Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 C-Atomen dar, von denen vor allem zu nennen sind die entsprechenden Alkyl- (insbesondere C_1 - C_6 -Alkyl-), Aralkyl- (insbesondere C_7 - C_9 -Aralkyl-), Alkenyl (insbesondere C_3 - C_5 -Alkenyl-), Aralkenyl- (insbesondere C_9 - oder C_{11} -Aralkenyl-) -Reste und die Gruppierung $Z-(CHR^2-CHR^3)_p$ - oder $Z-(CHR^2)_p$, worin p eine Zahl von 1 bis 3, R^2 und R^3 H oder CH_3 und Z ein Halogenatom oder OR^4 , SR^4 , OAr oder SAr darstellen können mit $R^4 = C_1$ - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxialkyl und Ar = sechsgliedriger aromatischer Rest.

Beispiele für Alkylierungsmittel, die für dieses Verfahren verwendet werden können, sind Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, Dihexylsulfat, Diallylsulfat, Dicrotylsulfat, Di(β -phenyläthyl)sulfat, Di(γ -phenylallyl)sulfat, Di(2-methoxyäthyl)sulfat, Di(2-phenoxyäthyl)sulfat, Di(methylthioäthyl)sulfat oder Di(2-phenylthioäthyl)sulfat.

Die meisten der in Frage kommenden Alkylierungsmittel sind dem Fachmann geläufig und als solche, im Englischen auch als agents for basic oder cold alkylation bezeichnet, im Handel erhältlich bzw. nach literaturbekannten Verfahren einfach herstellbar.

Als Alkoholate werden bei der Herstellung symmetrischer Acetale die dem Alkylierungsmittel entsprechenden Alkoholate ($R^1 = R^2$) verwendet, also z. B. bei Verwendung von Dimethylsulfat ein Methylat wie z. B. Natriummethylat oder Kaliummethylat oder bei Verwendung von Äthylbromid z. B. Natriumäthylat.

Für die Herstellung der neuen unsymmetrischen Acetale werden als Alkoholate dem Alkylierungsmittel nichtentsprechende Alkoholate ($R^1 \neq R^2$) verwendet, also z. B. bei Verwendung von Dimethylsulfat ein Äthylat wie z. B. Natriumäthylat oder Kaliumäthylat oder bei Verwendung von Allylbromid z. B. Natriumäthylat. Ansonsten gelten bezüglich der Art der Reste R^2 die oben gemachten Angaben zu den Resten R^1 sinngemäss. Bevorzugt sind die Alkoholate des Natriums und Kaliums.

Von organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, die für dieses Verfahren sehr geeignet sind, seien genannt: Aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol oder o-Dichlorbenzol, aliphatische Lösungsmittel wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Glykoläther, Äthylenchlorid, Dimethylformamid usw. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Dioxan, für die Herstellung symmetrischer Acetale auch Dimethylformamid. Die Menge an Lösungsmittel sollte zweckmässigerweise so bemessen sein, dass das Reaktionsgemisch nach Zusammengeben aller Reaktionskomponenten noch gut rührbar ist. Dies ist im allgemeinen dann der Fall, wenn das Lösungsmittel wenigstens etwa die Hälfte des Reaktionsgemisches ausmacht.

Die erfindungsgemässe Umsetzung der 1,2-Diketone mit dem Alkylierungsmittel und Alkohol erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von -50 bis $+150^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei -20 bis 100°C . Die Reaktionszeit hängt von den jeweiligen Reaktionsteilnehmern, der Temperatur und der Beschickungsmenge ab. Im allgemeinen ist die Reaktion jedoch innerhalb einiger Stunden abgeschlossen, und in manchen Fällen ist sie bereits beendet, sobald die Reaktionsteilnehmer zusammengebracht worden sind. Theoretisch werden $1/n$ Mol Alkylierungsmittel der oben erläuterten Formel $(R^1)_nX$ mit 1 Mol 1,2-Diketon und $1/m$ Mol Alkohol der ebenfalls oben erläuterten Formel $(R^1O)_mMe$ umgesetzt, wobei n und m der Zahl n bzw. m in der Formel des verwendeten Alkylierungsmittel bzw. Alkohols entsprechen, um die symmetrischen oder unsymmetrischen Mono-

acetale der aromatischen 1,2-Diketone zu erzeugen. Im allgemeinen wird es jedoch vorgezogen, einige Reaktionsteilnehmer in überschüssigen Mengen zu verwenden, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. So kann man pro Mol 1,2-Diketon $1/n$ bis $10/n$ Mol oder mehr, vorzugsweise $1/n$ bis $4/n$ Mol, Alkylierungsmittel und $1/m$ bis $10/m$ Mol oder mehr, vorzugsweise $1/m$ bis $4/m$ Mol, Alkoholat verwenden.

Bei einer zweckmässigen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren so durchgeführt, dass das Alkoholat in ein Reaktionsgemisch, bestehend aus dem aromatischen 1,2-Diketon, dem Alkylierungsmittel und dem Lösungsmittel, eingetragen wird. Dabei kann das Alkoholat direkt als Festsubstanz oder auch in Form einer Maische, z. B. in Dimethylformamid, Dioxan oder Tetrahydrofuran zugegeben werden. Eine weitere Möglichkeit der Zugabe besteht auch darin, dass man das Alkoholat in Form einer möglichst konzentrierten Lösung in dem dem Alkoholat zugrunde liegenden Alkohol zugibt. Als Beispiel sei eine ca. 20%ige Lösung von Natriummethylat in Methanol genannt. Das Verfahren kann aber auch so durchgeführt werden, dass man das Alkylierungsmittel erst als letzte Komponente dem Reaktionsgemisch zufügt.

Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Reaktionskomponenten in beliebiger Reihenfolge in einem unpolaren Lösungsmittel wie Toluol bevorzugt bei Raumtemperatur zusammengebracht und gerührt. Durch allmähliche Zugabe eines polaren Lösungsmittels wie z. B. Dimethylformamid oder Dioxan lässt sich die Umsetzung zum 1,2-Diketon-Monoacetal beschleunigen.

Nach Beendigung der Reaktion, was z. B. dünnschichtchromatographisch sehr leicht festgestellt werden kann, empfiehlt es sich, eventuell verbliebene Reste an Dimethylsulfat durch Zusatz von Basen wie z. B. Äthanolamin oder wässriger Natronlauge, gegebenenfalls durch Erhitzen der Reaktionslösung, zu zerstören. Dabei muss aber auch darauf geachtet werden, dass das Reaktionsgemisch nicht in den sauren pH-Bereich gelangt, da sonst eine Hydrolyse des Monoacetals zum entsprechenden 1,2-Diketon befürchtet werden muss.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Isolierung des Reaktionsproduktes kann nach herkömmlichen Verfahren wie Ausfällen, Extraktion, Destillieren und dergleichen erfolgen. Eine mögliche Verfahrensweise besteht z. B. darin, die Reaktionslösung einfach mit Wasser zu versetzen oder in Wasser einfließen zu lassen. Dabei scheiden sich die gewünschten Monoacetale der 1,2-Diketone oft als kristalline Niederschläge ab, manchmal aber auch als Öle. Voraussetzung für diese Arbeitsweise ist jedoch, dass das zur Umsetzung verwendete Lösungsmittel mit Wasser mischbar ist.

Eine besonders bevorzugte Möglichkeit der Aufarbeitung der Reaktionslösung besteht darin, das Lösungsmittel nach Zugabe von Wasser durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Danach scheidet sich besonders beim Abkühlen das im Wasser unlösliche Monoacetal als kristalline Substanz oder als Öl in oft analysenreiner oder nahezu analysenreiner Form ab. Diese Methode bietet den Vorteil, dass das in die Reaktion eingesetzte Lösungsmittel wieder weitgehend zurückgewonnen werden kann.

Die resultierenden Acetale sind hervorragend als Photoinitiatoren geeignet, insbesondere zur Photopolymerisation mit UV-Strahlung olefinisch ungesättigter Monomere und deren Mischungen. Sehr geeignet sind sie zur Photohärtung von Überzugsschichten auf Basis ungesättigter Polyesterharze und zur bildmässigen Photovernetzung von lichtempfindlichen Materialien für Photoresists oder Photopolymerdruckplatten. Besonders mit den neuen unsymmetrischen

Acetalen lassen sich Schichten von photovernetzbaaren Systemen rasch aushärten zu Überzügen mit kratzfester Oberfläche und minimaler Vergilbung.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm.

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 210 Teilen Benzil und 177 Teilen Dimethylsulfat in 800 Volumenteilen Dioxan gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 6 Stunden 78 Teile Natriummethylat portionsweise hinzu. Danach wird das Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 56 Teilen Natriumhydroxid in 1000 Volumenteilen Wasser versetzt und etwa 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend werden 1100 Volumenteile Lösungsmittel abdestilliert; dabei wird praktisch das gesamte eingesetzte Dioxan wieder zurückgewonnen.

Bei einer Temperatur etwas oberhalb von 70 °C lässt man dann das Reaktionsgemisch absitzen. Die untere wässrige Phase wird abgetrennt und verworfen, die obere organische Phase in 1000 Volumenteile Wasser eingerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält ohne weiteren Reinigungsschritt 246 Teile (96% der Theorie) eines analysenreinen Benzildimethylacetals mit einem Schmelzpunkt von 61–62 °C.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 21 Teilen Benzil und 37 Teilen p-Toluolsulfonsäuremethylester in 50 Teilen Dimethylformamid gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 Stunden 6 Teile Natriummethylat portionsweise hinzu. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 500 Teilen Wasser 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert und aus einem Gemisch von Isopropanol-Wasser umkristallisiert. Man erhält 22 Teile Benzildimethylketal.

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 52,5 Teilen Benzil und 68,4 Teilen Benzylbromid in 400 Volumenteilen Dimethylformamid gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 3 Stunden 21,6 Teile Natriummethylat portionsweise hinzu. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann in 2000 Volumenteile Wasser eingerührt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Danach wird er in 150 Volumenteilen Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt, einmal mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Man erhält 62,0 Teile Benzilmethylbenzylmonoacetal mit einem Schmelzpunkt von 83 bis 84 °C.

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 52,5 Teilen Benzil und 63 Teilen Dimethylsulfat in 250 Volumenteilen Dioxan gibt man bei

Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von einer Stunde 34 Teile Natriumäthylat portionsweise hinzu. Nach Zugabe von 300 Volumenteilen Wasser und 22 Teilen fester Natronlauge wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, sodann werden 350 Volumenteile Dioxan-Wasser-Azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und der verbleibende Rückstand nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 150 Volumenteilen Chloroform extrahiert. Der Chloroform-Extrakt wird mit 2 Teilen Tierkohle versetzt, aufgekocht, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgedampft. Der ölige, weitgehend farblose Rückstand wird nach einiger Zeit kristallin. Man erhält Benzilmethyläthylacetal. Schmelzpunkt: 52 bis 54 °C.

Beispiel 5

Zu einer Lösung von 105 Teilen Benzil und 121 Teilen Allylbromid in 500 Volumenteilen Dimethylformamid gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 48 Teile Natriummethylat portionsweise hinzu. Nach Zugabe von 2000 Volumenteilen Wasser wird das Reaktionsgemisch viermal mit jeweils 100 Volumenteilen Chloroform extrahiert und die vereinigten Chloroformextrakte werden sodann dreimal mit jeweils 200 Volumenteilen Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wird am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand anschliessend im Vakuum destilliert. Man erhält 114 Teile Benzilmethylallylacetat, das bei 135 bis 136 °C/0,3 mm Hg siedet.

Beispiel 6

In analoger Weise, wie in Beispiel 5 angegeben, wird Benzilmethylcrotylmonoacetal hergestellt mit dem Siedepunkt von 140 bis 145 °C/0,3 mm Hg. Ausbeute: 119 Teile (80% der Theorie).

Beispiel 7

Durch Veresterung von 431 Teilen Maleinsäureanhydrid und 325 Teilen Phthalsäureanhydrid mit 525 Teilen Propylenglykol-1,2 wird ein ungesättigter Polyester hergestellt. Nach Zugabe von 0,01% Hydrochinon wird von dem Polyester eine 66%ige Lösung in Styrol hergestellt (Lösung A). 97 Teile der Lösung A werden mit 3 Teilen Photoinitiator versetzt (Lösung B). Von dieser Mischung wird die Lagerstabilität (Eintritt der Gelierung) unter Lichtausschluss bei 60 °C bestimmt. Für die Photohärtungsversuche wurden zu 100 Teilen der Lösung B 10 Teile einer 1%igen Lösung von Paraffin (Erweichungsbereich 50 bis 52 °C) in Styrol zugesetzt und das Harz auf mit Photopapier beschichtete Hartfaserplatten mit einem Filmziehgerät (Spaltbreite 500 µm) aufgetragen. Nach etwa 2-minütigem Ablüften werden die Filme mit Leuchtstofflampen (mit hohem Anteil an UV-Licht), die im Abstand von 4 cm angeordnet sind, belichtet. Die Härtungsgeschwindigkeit wird durch Messung der Pendelhärte nach König (DIN 53 157) bestimmt und ist in Tabelle 1 gemeinsam mit den Farbmessungen der ausgehärteten Filme zusammengestellt.

Tabelle 1

Photoinitiator	Pendelhärte nach Minuten			Farbmessung der Filme: Yellowness-Index nach der Belichtung	Lagerstab. bei 60 °C (Std.)
	4	8	10		
Benzilmethylbenzylmonoacetal	90	104	108	18,5	78
Benzilmethylallylmonoacetal	62	92	99	13,8	56–71
Benzilmethylcrotylmonoacetal	74	98	104	11,6	nicht gemessen
Benzildimethylmonoacetal	92	105	108	21,1	80–105