



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 262

(21) PV 1979-87.L
(22) Přihlášeno 24 03 87

(40) Zveřejněno 10 02 89
(45) Vydáno 1.10.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4
C 07 C 39/08

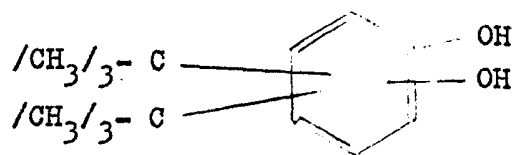
(75)
Autor vynálezu

KROUPA JAROSLAV ing. CSc.,
PODSTATÁ JIŘÍ,
MATOUŠ VLADIMÍR ing., PARDUBICE,
NECHYBOVÁ VĚRA RNDr. CSc., KRADEC KRÁLOVÉ

Způsob přípravy di-tercbutyldihydroxybenzenů

(54)

(57) Způsob přípravy di-tercbutyldihydroxybenzenů vzorce I alkylací příslušných dihydroxybenzenů tercbutylmethyleterem za přítomnosti katalyzátoru, výhodně kyseliny sírové při teplotě 0 až 70 °C v přebytku tercbutylmethyleteru případně v pomocném inertním rozpouštědle.



Vynález se týká způsobu přípravy di-tercbutylhydroxybenzenů alkyací příslušných dihydroxybenzenů pomocí tercbutylmetyleteru.

Substituované dvojmocné fenoly, tj. hydrochinon, rezorcin a pyrokatechin, které obsahují v molekule objemné alkylové substituenty vázané na uhlík jsou schopné reakce s volnými radikály a přerušovat nebo zpomalovat radikálové reakce. Zvláště důležité jsou v tomto ohledu deriváty hydrichinonu, které mají široké použití jako stabilizátory a antioxidanty na stabilizaci rostlinných a živočišných tuků, nasycených i nenasycených uhlovodíků a jejich směsí, mazadel, benzinů, monomerů, citlivých organických látek různého charakteru, organických polymerů, syntetických kaučuků, fotografických emulzí a podobně.

Tyto látky jsou připravovány zatím buď alkyací dvojmocných fenolů izobutylenem za katalýzy koncentrovanou kyselinou sírovou, přičemž izobutylen se používá přímo nebo je připravován dehydratací terciárního butanolu nebo se k alkylacím používá terc. butylhalogenidů, většinou terc. butylchloridu a alkylace je prováděna za katalýzy chloridu zinečnatého, železitého nebo hlinitého většinou vždy v prostředí etanolu.

Nevýhoda těchto postupů spočívá v tom, že izobutylen /2-metylpropen/ je pro běžnou laboratorní praxi nebo malotonažní výrobu prakticky nedostupný, navíc je to za běžných teplot plyn a práce s ním předpokládá nezbytné a někdy i poměrně složité technické úpravy zařízení. Druhý způsob využívající terc.butylhalogenidů používá poměrně drahé a ne zcela běžné chemikálie. Rovněž zpracování reakčních směsí u obou způsobů a izolace produktů není jednoduchá.

Uvedené nedostatky doposud známých postupů řeší předložený vynález, jehož předmětem je nový způsob přípravy diterc.butyl-dihydroxybenzenů. Podstata vynálezu spočívá v tom, alkylace příslušných dihydroxybenzenů se provádí terc.butylmetyleterem za přítomnosti kyselého katalyzátoru, výhodně koncentrované kyseliny sírové při teplotě 0 až 70°C v přebytném terc.butylmetyleteru, případně v pomocném inetrním rozpouštědle.

Praktické provedení spočívá v tom, že se připraví roztok dihydroxybenzenu ve směsi inertního rozpouštědla a potřebného množství terc.butylmetyleteru a za míchání se přikape malé množství koncentrované kyseliny sírové nebo se přidá jiný vhodný katalyzátor. Začne probíhat mírně exotermní reakce, která je prakticky nejpozději do 60 minut ukončena, produkt se ze směsi vyloučí v krystalické formě a lze jej snadno izolovat. Reakce probíhá snadno i bez zahřívání při obyčejné teplotě. Jako inertní rozpouštědla se osvědčily především kapalně alifatické uhlovodíky nebo benzin, ale je možné použít i jiných, k reakci inertních látek, jako jsou například chlorovaná rozpouštědla, aromatické kapalně uhlovodíky jako toluen či xylen, ale i kyselinu octovou. Reakce je katalyzována nejen kyselinou sírovou, která vzhledem k její dostupnosti a výtěžkům při reakci je výhodná, ale lze užít i jiných kyselých katalyzátorů, jako jsou jiné anorganické i organické kyseliny, například dodecylbenzensulfonová kyselina, kyselina p-toluensulfonová, ale i tzv. Lewisovy kyseliny.

Detekci a kontrolu průběhu reakce i kvalitativní analýzu produktu lze provést snadno chromatografií na tenké vrstvě silikagelu, například na desce Silufolu UV 254 s detekcí pod UV světlem s vyvíjením v soustavě cyklohexan-aceton 3:1.

Dále uvedené příklady popisují provedení reakce. Uváděné díly jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do reaktoru bylo předloženo 150 dílů hexanu, do kterého bylo připuštěno 60 dílů terc.butylmetyleteru. Do tohoto roztoku bylo za míchání přidáno 27,5 dílů rezorcinu a po jeho rozpuštění bylo při teplotě 20°C během půl hodiny přikapáno 5 dílů koncentrované kyseliny sírové. Teplota se mírně zvýší sama na 25°C, po půl hodině se roztok zahřeje na další půl hodiny na teplotu 35°C. Do takto vzniklé reakční směsi se přidá za míchání 150 dílů vody teplé 40°C a mícháním se vyloučí světle růžová látka. Ta se odsaje na nuči, promyje vodou tak, aby byl vymyt všechn vedlejší růžový produkt a látka zůstala čistě bílá. Pak vzniklý produkt se suší na lískové sušárně. Výtěžek čistě bílé krystalické látky, 4,6-di-terc.butylrezorcinu, je 89%, teplota tání 121 ± 3°C.

Příklad 2

265 262

Do reaktoru bylo předloženo 180 dílů lehkého benzínu, do kterého bylo přidáno 50,2 dílů terc.butylmetyleteru, což je pro reakci asi 10% přebytek oproti teorii. Do vzniklé směsi bylo vneseno 27,5 dílů hydrochinonu a po jeho rozpuštění bylo během 20 min. přikapáno do směsi 45 dílů koncentrované kyseliny sírové. Teplota přitom vzroste na 35°C. Ke konci přikapávání se začne rozpustit olejová vrstva kalit vylučovaným produktem. Po skončení přidávání kyseliny sírové se teplota zvýší na 45°C, reakční směs se při této teplotě udržuje 1 hodinu a potom se vyloučený produkt odsaje. Na nuči se promyje asi 600 díly vody a vybere. Získá se 129 dílů vlhké pasty produktu, který po usušení v lískové sušárně činí 96 dílů. Produkt tvoří jasně bílé jehličky o teplotě tání 218°C. Připravený 2,5-diterc.butylhydrochinon byl získán s výtěžkem 86,4 % teorie.

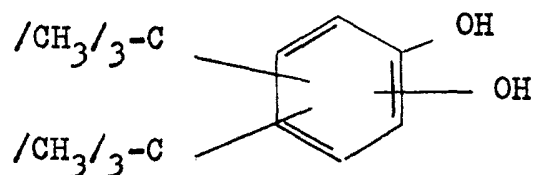
Příklad 3

Do reakční baňky bylo předloženo 200 dílů n-heptanu, do kterého bylo přidáno 50,2 dílů terc.butylmetyleteru. V této směsi bylo rozpuštěno 27,5 dílů pyrokatechinu. Při teplotě 10°C bylo pak během 1 hodiny v malých dávkách přidáno celkem 25 dílů koncentrované kyseliny sírové. Po skončení dávkování byl reakční roztok zahřát na teplotu 50°C a za této teploty míchán po dobu 1 hodiny. Po ochlazení na teplotu 20°C a po naočkování směsi došlo k vyloučení produktu - 3,5-diterc.butylpyrokatechinu - ve formě bezbarvých destiček o teplotě tání 96°C až 98°C, které byly získány odsátím reakční směsi, promytím filtračního koláče 300 díly vody a sušením. Výtěžek reakce je 39,7 dílů, což odpovídá 72 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

265 262

Způsob přípravy di-terc.butyldihydroxybenzenů následujícího vzorce



alkylací příslušných dihydroxybenzenů, vyznačený tím, že se alkylace provádí terc.butylmetyleterem za přítomnosti kyselého katalyzátoru, výhodně koncentrované kyseliny sírové, při teplotě 0° až $70^{\circ}C$ v přebytném terc.butylmetyleteru, případně v pomocném inertním rozpouštědle.