



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 414

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 59/13

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2288 884

(22) 02.04.81

(44) 27.07.83

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN, WOLFEN 1;DD;

(72) GOELLNER, THOMAS,DIPL.-CHEM.;GOELLNER, PETRA,DIPL.-CHEM.;LOEWE, HOLGER,DIPL.-CHEM.;
PAPENDIECK, DIETER,DIPL.-CHEM.;DD;
WEST, GERD,DR.;DD;

(73) siehe (72)

(74) DIPL.-CHEM. V. PRELL, VEB FILMFABRIK WOLFEN, PATENTABTEILUNG, 4440 WOLFEN 1,
RUDI-ARNDT-STRASSE 13

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TERT.-ALKYL-PHENOXY-CARBONSAEUREN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren, die als Zwischenprodukte für die Synthese organischer Verbindungen von Bedeutung sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren mit geringem Syntheseaufwand, guter Ökonomie und hohen Ausbeuten zur Herstellung von tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren der allgemeinen Formel I zu finden. Es bedeuten: R¹, R² gleich oder verschieden Wasserstoff, n-Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, tert.-Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, R³, R⁴ Wasserstoff, tert.-Alkyl mit 4 bis 6 C-Atomen, wobei R³, R⁴ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, m 0, 1 oder 2. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man ein Gemisch aus tert.-Alkylphenol der Formel II und einem Alkalihydroxid in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel, bis zur vollständigen Wasserabscheidung erhitzt und das erhaltene Gemisch mit Halogencarbonsäureestern der Formel III oder IV oder mit Lactonen der Formel V umsetzt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren sind von hoher Reinheit und können in Ausbeuten von 75 bis 90% erhalten werden. Formel I

D.C. Göllner, T.
D.C. Göllner, P.
D.C. Löwe
D.C. Papendieck
Dr. West

Int.Cl.³: C 07 C, 41/00
C 07 C, 41/04

Verfahren zur Herstellung von tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren, die als Zwischenprodukte für die Synthese organischer Verbindungen von Bedeutung sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Während für die Herstellung von n-Alkyl-, sec-Alkyl- sowie Cycloalkylphenoxycarbonsäuren zahlreiche Verfahren bekannt sind, wie z.B. in US-PS 2 801 171, DE-PS 870 699, US-PS 3 285 747, DE-PS 2 349 562, DE-OS 2 039 490, DE-OS 1 915 948, DE-OS 2 039 489, DE-OS 2 520 995, DE-OS 2 443 350, DD-PS 91 650 und DD-PS 118 074 beschrieben, ist über die Synthese von tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren bisher nur wenig berichtet worden.

Es ist bekannt, daß nach einem in den US-PS 2 511 231, 2 772 162 und 2 801 171 beschriebenen Verfahren durch Umsetzung von 2,4-Di-tert.-Pentylphenol mit Chloressigsäure in einer wäbrig alkoholischen Lösung von Natriumhydroxid 2,4-Di-tert.-Pentylphenoxyessigsäure erhalten werden kann.

Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt, so daß aufwendige Reinigungsoperationen zur Isolierung des Reaktionsprodukts, wie eine Extraktion mit Diethylether und eine Feinvakuumdestillation erforderlich sind. Außerdem kann die 2,4-Di-tert.-Pentylphenoxyessigsäure nur in einer geringen Ausbeute von 43 % erhalten werden. Es ist weiterhin bekannt, daß durch Umsetzung von 2,4-Di-tert.-Pentylphenol mit α -Brom-n-buttersäure in wäßriger Natronlauge, wie in der US-PS 2 728 658 beschrieben, α -(2,4-Di-tert.-Pentylphenoxy)-n-buttersäure erhalten werden kann. Wesentliche Nachteile des Verfahrens sind, daß nur eine unvollständige Umsetzung des eingesetzten 2,4-Di-tert.-Pentylphenols erfolgt; außerdem ist zur Isolierung des Produkts eine Extraktion und nachfolgende Feinvakuumdestillation erforderlich. Die Ausbeute beträgt nur ≈ 10 %. Auch das in der US-PS 2 801 171 angegebene Verfahren zur Herstellung von α -(2,4-Di-tert.-Pentylphenoxy)-n-buttersäure hat die Nachteile, daß unter den angegebenen Reaktionsbedingungen unerwünschte Reaktionen der Halogencarbonsäure mit der verwendeten wäßrig-alkoholischen Natriumhydroxidlösung ablaufen, so daß nur eine teilweise Umsetzung des eingesetzten 2,4-Di-tert.-Pentylphenols erfolgt und ein hoher technischer Aufwand zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Extraktion mit Diethylether und eine fraktionierte Feinvakuumdestillation erforderlich ist. Es kann nur eine geringe Ausbeute von 39 % erzielt werden. Schließlich ist bekannt, daß nach einem in den US-PS 2 706 585 und 2 772 162 beschriebenen Verfahren γ -(2,4-Di-tert.-Pentylphenoxy)-n-buttersäure erhalten werden kann, indem man in eine Natriummethylatlösung 2,4-Ditert.-Pentylphenol einträgt, mit Butyrolacton unter Erhitzen umsetzt, das Methanol abdestilliert, das Reaktionsprodukt durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure ausfällt und aus Ligroin umkristallisiert.

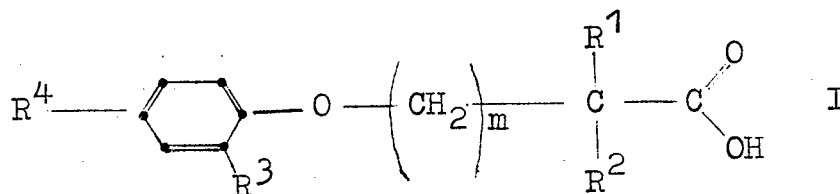
Dieses Verfahren hat die Nachteile, daß die Verwendung von Natrium besondere Sicherheitsmaßnahmen erfordert und daß außerdem durch unerwünschte Nebenreaktionen des Natrium-methylats mit Butyrolacton Ausbeuteverluste auftreten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren mit geringem Syntheseaufwand und hohen Ausbeuten zur Herstellung von tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Um die Nachteile der bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren, wie die nur teilweise erfolgende Umsetzung bzw. Nebenreaktionen der Ausgangsprodukte, aufwendige Operationen zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische oder zur Reinigung der Endprodukte, wie Extraktion mit niedrig siedenden Lösungsmitteln und Vakuumdestillation sowie die Verwendung hochreaktiver Reagenzien bei der Synthese zu vermeiden, ist es Aufgabe der Erfindung, ein neues Verfahren zu finden, daß es ermöglicht, tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren der allgemeinen Formel I



in der

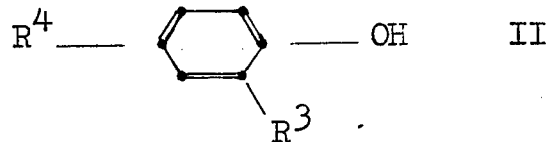
R¹, R² gleich oder verschieden Wasserstoff, n-Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, sec-Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen,

R³, R⁴ Wasserstoff, tert.-Alkyl mit 4 bis 6 C-Atomen, wobei R³, R⁴ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

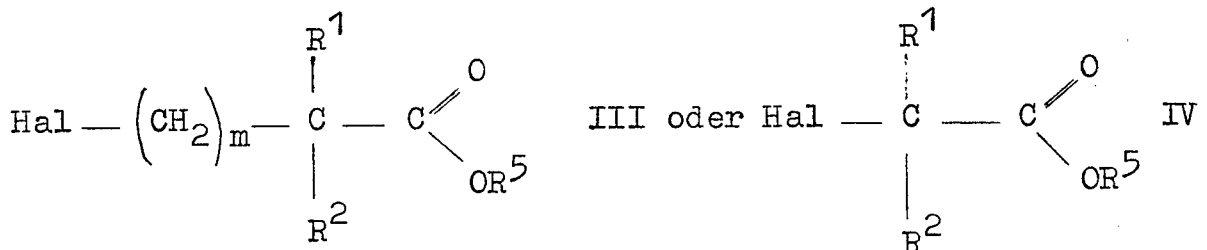
m 0, 1 oder 2

bedeuten, in einfacher Weise und mit hoher Reinheit herzustellen.

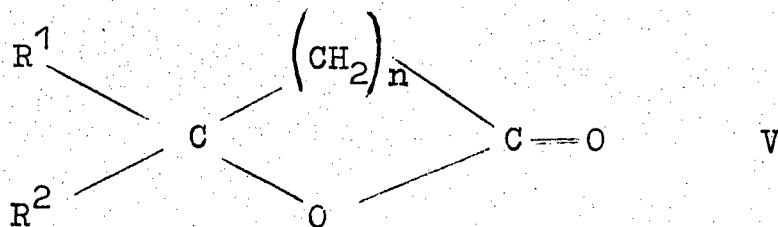
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man tert.-Alkylphenole der allgemeinen Formel II



in der R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben mit einem Alkalihydroxid in Gegenwart eines inerten aprotischen organischen Lösungsmittels bis zur vollständigen Wasserabscheidung erhitzt, die erhaltene tert.-Alkylphenolatlösung mit einem Halogencarbonsäureester der allgemeinen Formeln III oder IV



in denen R^1 , R^2 und m die oben angegebene Bedeutung haben und Hal Chlor, Brom oder Jod und R^5 n-, sec- oder tert.-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten oder mit einem Lacton der allgemeinen Formel V



in der R¹, R² die oben angegebene Bedeutung haben und n 1, 2 oder 3 bedeutet im Temperaturbereich von 20 bis 200°C umgesetzt, das Lösungsmittel abdestilliert und die tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren I in bekannter Weise isoliert.

Das Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man ein Gemisch aus tert.-Alkylphenol II und einem Alkalihydroxid in einem inerten organischen Lösungsmittel, das mit Wasser azeotrop siedende Gemische bildet, bis zur vollständigen Wasserabscheidung erhitzt und das erhaltene Gemisch mit Halogen-carbonsäureestern III oder IV oder mit Lactonen V im Temperaturbereich von 20 bis 200°C zur Reaktion bringt, nach beendeter Umsetzung das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert, das gebildete Reaktionsgemisch mit wäßrigen Säurelösungen ansäuert bzw. im Fall des Einsatzes von Halogen-carbonsäureestern III oder IV vor dem Säurezusatz mit wäßriger Alkalilösung bis zur vollständigen Verseifung der Carbalkoxygruppen der als Zwischenprodukt auftretenden tert.-Alkylphenoxycarbonsäureester erhitzt, die wäßrige Phase abtrennt und die gebildeten tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren I direkt oder nach Umkristallisation aus einem geeigneten organischen Lösungsmittel isoliert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten tert.-Alkylphenoxycarbonsäuren I sind von hoher Reinheit und werden in Ausbeuten von 75 - 90 % erhalten.

Für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare tert.-Alkylphenole der allgemeinen Formel II sind zum Beispiel:

2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-Butylphenol,

2-tert.-Pentylphenol, 4-tert.-Pentylphenol, 2,4-Di-tert.-Pentylphenol,
2-tert.-Hexylphenol, 4-tert.-Hexylphenol, 2,4-Di-tert.-Hexylphenol

Für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Halogencarbonsäureester der allgemeinen Formeln III oder IV sind zum Beispiel:

Chloressigsäuremethylester, Chloressigsäureethylester, Bromessigsäuremethylester, α -Brompropionsäureethylester, β -Brompropionsäureethylester, α -Brombuttersäureethylester, α -Bromisobuttersäureethylester, γ -Brombuttersäureethylester, α -Bromisobuttersäureethylester.

Als Lactone der allgemeinen Formel V können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise verwendet werden:

β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, δ -Valerolacton.

Die wesentlichen Vorteile der Erfindung sind, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzten tert.-Alkylphenole der allgemeinen Formel II nahezu vollständig mit Halogencarbonsäureestern der allgemeinen Formeln III oder IV oder Lactonen der allgemeinen Formel V zu den tert.-Alkylphenoxy-carbonsäuren der allgemeinen Formel I reagieren. Die bei den bisher bekannten Verfahren auftretenden Nebenreaktionen werden weitgehend vermieden. Deshalb können gegenüber dem bisher bekannten Stand der Technik deutlich bessere Ausbeuten erzielt werden. Außerdem werden aufwendige Isolierungs- und Reinigungsoperationen, wie z.B. Extraktionen und Vakuumdestillationen sowie die Verwendung hochaktiver Reagenzien wie z.B. Natrium, die besondere sicherheitstechnische Bedingungen erfordern, vermieden. Dadurch ist eine erhebliche Verringerung des technischen Aufwandes und eine Verbesserung der Ökonomie möglich.

Zur Entwässerung der Alkali-tert.-Alkylphenolate können alle aprotischen organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, die mit Wasser azeotrop siedende Gemische bilden und gegenüber Alkalihydroxiden, tert.-Alkylphenolaten, Halogencarbonsäureestern sowie Lactonen inert sind. Vorzugsweise werden Benzen, Toluol, Xylen oder deren Halogenierungsprodukte verwendet. Geeignet sind auch andere Alkylbenzene und deren Halogenierungsprodukte.

Die erfindungsgemäße Herstellung von tert.-Alkylphenoxy-carbonsäuren I erfolgt zweckmäßig so, daß man bei Raumtemperatur ein Gemisch aus äquimolaren Mengen eines Alkalihydroxids, vorzugsweise von Natrium- oder Kaliumhydroxid und tert.-Alkylphenol II herstellt, dieses Gemisch etwa mit der doppelten Gewichtsmenge des inertesten und mit Wasser azeotrop siedenden Lösungsmittels, vorzugsweise mit Benzen, Toluol oder Xylen, versetzt und bis zur vollständigen Wasserabscheidung zum Sieden erhitzt.

Bei der Umsetzung mit Halogencarbonsäureestern III oder IV setzt man dem erhaltenen Gemisch den Halogencarbonsäureester mit einem Überschuß von 2 bis 20 % der äquimolaren Menge hinzu, läßt 30 Min. bis 2 Std. nachreagieren, destilliert das Lösungsmittel vorzugsweise unter vermindertem Druck weitgehend ab, erhitzt den verbleibenden tert.-Alkylphenoxy-carbonsäureester 30 Min. bis 2 Std. mit der zum eingesetzten tert.-Alkylphenol 1,5 bis 2fach molaren Menge wäßriger Alkalihydroxidlösung, säuert das Gemisch durch Zugabe von starken Säuren, vorzugsweise konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder p-Toluensulfonsäure auf einen pH-Wert von 1-3 an, wäscht mit Wasser neutral und trennt die sich abscheidenden tert.-Alkylphenoxy-carbonsäuren ab, die in guter Reinheit anfallen bzw. durch Umkristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise aus Kohlenwasserstoffen der C-Zahlen 5 bis 10 oder deren Gemische, gereinigt werden können.

Bei der Umsetzung mit Lactonen der allgemeinen Formel V erfolgt eine vorteilhafte Anwendung des Verfahrens, indem das nach der azeotropen Trocknung erhaltene Gemisch mit einem Überschuß von 10 bis 25 %, vorzugsweise von 15 %, der zum eingesetzten tert.-Alkylphenol I äquimolaren Menge Lacton II versetzt, 30 Min. bis 3 Std., vorzugsweise 1 Std., unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit der wäßrigen Lösung einer starken Säure, vorzugsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Toluensulfonsäure bis zum pH-Wert von 1 bis 3 versetzt und dann 30 Min. bis 3 Std., vorzugsweise 1 Std., auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 90°C, erhitzt wird. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur und Abtrennung der wäßrigen Phase kann die sich abscheidende tert.-Alkylphenoxy-carbonsäure direkt oder nach Umkristallisation aus einem geeigneten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise aus Kohlenwasserstoffen der C-Zahlen 5 - 10 oder deren Gemische, isoliert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können z.B. folgende tert.-Alkylphenoxy-carbonsäuren hergestellt werden:

- 4-tert.-Butylphenoxyessigsäure
- \mathcal{L} -(4-tert.-Butylphenoxy)buttersäure
- γ -(4-tert.-Pentylphenoxy)buttersäure
- \mathcal{L} -(4-tert.-Pentylphenoxy)valeriansäure
- \mathcal{L} -(4-tert.-Hexylphenoxy)propionsäure
- β -(4-tert.-Hexylphenoxy)propionsäure
- γ -(2,4-Di-tert.-Pentylphenoxy)buttersäure
- \mathcal{L} -(2,4-Di-tert.-Pentylphenoxy)buttersäure
- 2,4-Di-tert.-Pentylphenoxyisobuttersäure
- 2,4-Di-tert.-Hexylphenoxyessigsäure
- \mathcal{L} (2,4-Di-tert.-Hexylphenoxy)valeriansäure

Die angegebenen Beispiele stellen eine Auswahl dar und sind keine Einschränkung.

Ausführungsbeispiele

B e i s p i e l 1:

Darstellung von 2,4-Di-tert.-Hexylphenoxyessigsäure

In einem Rührgefäß, ausgestattet mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Wasserabscheider wird eine Mischung von 262 g 2,4-Di-tert.-Hexylphenol, 40 g Natriumhydroxid und 1 l Xylen am Rückfluß gekocht, bis sich 18 ml Wasser abgeschieden haben. Das erhaltene Gemisch wird im Laufe von 1 Std. mit 110 g Chloressigsäuremethylester zur Reaktion gebracht. Die Temperatur sollte dabei 70°C nicht unterschreiten. Man rührt 1,5 Std. nach und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend ab. Dem gebildeten Reaktionsgemisch wird bis zur stark alkalischen Reaktion 5-10 %ige Alkalilauge zugefügt und 2 Std. bei 60°C gerührt. Man säuert mit halbkonzentrierter Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 3 an, wobei die gebildete 2,4-Di-tert.-Hexylphenoxyessigsäure ausfällt.

Man trennt das Produkt ab und kristallisiert aus einem geeigneten Kohlenwasserstoff der C-Zahl 5-10 oder deren Gemische um. Man erhält 231 g schneeweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 100-103°C, das entspricht einer Ausbeute von 72 % d.Th.

B e i s p i e l 2:

Darstellung von L-(2,4-Di-tert.-Pentylphenoxy)buttersäure

Die Verbindung wurde nach dem gleichen Verfahren, wie für Beispiel 1 angegeben, hergestellt, mit dem Unterschied, daß an Stelle von 2,4-Di-tert.-Hexylphenol 250 g 2,4-Di-tert.-Pentylphenol, von Xylen 1 l Benzen, von Chloressigsäuremethylester 209 g L-Brombuttersäurealkylester und statt 40 g 43 g Natriumhydroxid verwendet wurden.

Die Reaktionszeit beträgt 2 Std. Man erhält 290 g einer wachsartigen gelblichen Verbindung vom Schmelzpunkt 76-78°C, das entspricht einer Ausbeute von 90 % d.Th.

B e i s p i e l 3:

Darstellung von 4-tert.-Butylphenoxyessigsäure

Die Verbindung wurde nach dem Verfahren, wie für Beispiel 1 angegeben, hergestellt, mit dem Unterschied, daß an Stelle von 2,4-Di-tert.-Hexylphenol 75 g 4-tert.-Butylphenol, von Natriumhydroxid 28 g Kaliumhydroxid, von Xylen 500 ml Toluol und statt 110 g 54,2 g Chloressigsäuremethylester verwendet wurden. Die Verseifung wird 1 Std. bei 80°C durchgeführt. Man erhält 90 g scheinweiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 90-95°C, das entspricht einer Ausbeute von 82 % d.Th.

B e i s p i e l 4:

Darstellung von α (-4tert.-Hexylphenoxy)propionsäure

Die Verbindung wurde nach dem gleichen Verfahren, wie für Beispiel 1 angegeben, hergestellt, mit dem Unterschied, daß an Stelle von 2,4-Di-tert.-Hexylphenol 76,2 g 4-tert.-Hexylphenol, von Chloressigsäuremethylester 77,4 g α -Brompropionsäureethylester, statt 40 g 17,1 g Natriumhydroxid und statt Xylen 500 ml Toluol verwendet wurden. Man erhält 74 g eines Produktes vom Schmelzpunkt 52-54°C, das entspricht einer Ausbeute von 69 % d.Th.

B e i s p i e l 5:

Darstellung von 2,4-Di-tert.-Pentylphenoxyisobuttersäure

Die Verbindung wurde nach dem gleichen Verfahren, wie für Beispiel 2 angegeben, hergestellt, mit dem Unterschied, daß an Stelle von \mathcal{L} -Brombuttersäureethylester 194 g \mathcal{L} -Bromisobuttersäuremethylester verwendet wurde. Man erhält 290 g einer hellgelben hochviskosen Verbindung, das entspricht einer Ausbeute von 90 % d.Th.

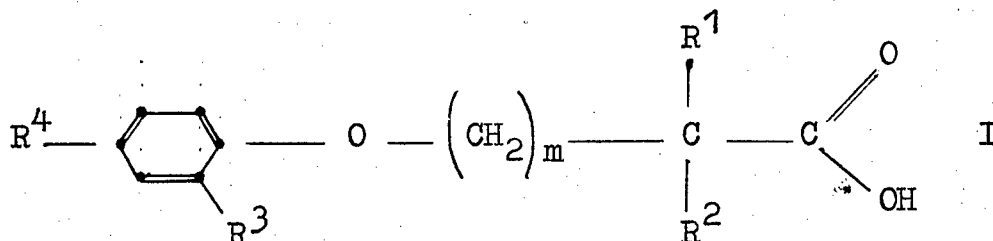
B e i s p i e l 6:

Darstellung von γ -(4-tert.-Pentylphenoxy)buttersäure

In einem Rührgefäß, ausgestattet mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Wasserabscheider wird eine Mischung von 71 g 4-tert.-Pentylphenol, 24 g Kaliumhydroxid und 500 ml Toluol am Rückfluß gekocht, bis sich 8 ml Wasser abgeschieden haben. Das erhaltene Gemisch wird im Laufe von 1 Std. mit 42 g γ -Butyrolacton in der Siedehitze zur Reaktion gebracht. Man destilliert das Lösungsmittel bei Normaldruck weitgehend ab, versetzt mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und rührt 2 Std. bei 90°C nach. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur trennt man das Produkt ab und kristallisiert aus einem geeigneten Kohlenwasserstoff oder -gemisch der C-Zahl 5-10 um. Man erhält 80 g hellbeiger Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 45-48°C, das entspricht einer Ausbeute von 74 % d.Th.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung von tert.-Alkylphenoxycarbon-
säuren der allgemeinen Formel I



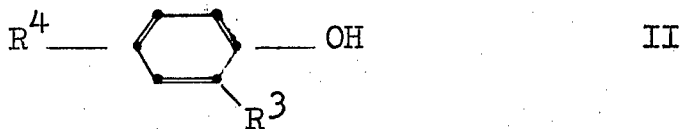
in der

R^1, R^2 gleich oder verschieden Wasserstoff, n-Alkyl mit
1 bis 3 C-Atomen, tert.-Alkyl mit 1 bis 3 Atomen,

R^3, R^4 Wasserstoff, tert.-Alkyl mit 4 bis 6 C-Atomen,
wobei R^3, R^4 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

m 0, 1 oder 2

bedeuten aus tert.-Alkylphenolen und Halogencarbonsäuren
oder Lactonen g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h,
daß man tert.-Alkylphenole der allgemeinen Formel II



in der R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben mit
einem Alkalihydroxid in Gegenwart eines inerten aproti-
schen organischen Lösungsmittels bis zur vollständigen

