



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **241 252 A1**4(51) C 07 C 39/235
C 07 C 37/66

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 280 944 1

(22) 24.09.85

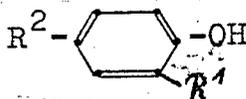
(44) 03.12.86

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, VEB Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD

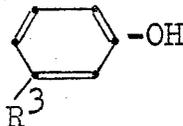
(72) Löwe, Holger, Dr. Dipl.-Chem.; Hanisch, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Ebisch, Rolf, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen alkylsubstituierter Phenole

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen alkylsubstituierter Phenole, die als Zwischenprodukte für die Synthese organischer Verbindungen, insbesondere zur Herstellung von Farbkupplern für Fotomaterialien, von Bedeutung sind. Der Erfindung liegen das Ziel und die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Herstellung der Alkalisalze alkylsubstituierter Phenole mit quantitativer Ausbeute zu schaffen. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen eines in einem kurzkettigen Alkohol gelösten Alkylphenols mit der stöchiometrischen Menge eines Alkalihydroxids, das in einem kurzkettigen Alkohol in Wasser oder in Wasser/Alkohol-Gemischen gelöst sein kann, beinhaltet, daß man das entstandene Reaktionsgemisch durch Einspritzen oder durch Versprühen mit Hilfe von Luft oder Stickstoff in einen Zerstäubungstrockner mit einem Luft- oder Stickstoffstrom von 100–250 °C vollständig von den Lösungsmitteln befreit.

Erfindungsanspruch:**1. Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen alkylsubstituierter Phenole der allgemeinen Formel I**

in der R^1 , R^2 verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder Wasserstoff bedeuten, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und mindestens einer der beiden Reste R^1 und R^2 kein Wasserstoff ist, und der allgemeinen Formel II



in der R^3 verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, durch Neutralisation eines in einem kurzkettigen Alkohol gelösten alkylsubstituierten Phenols der allgemeinen Formel I oder II mit der stöchiometrischen Menge eines Alkalihydroxids, das in einem kurzkettigen Alkohol, in Wasser oder in Wasser/Alkohol-Gemischen gelöst ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das entstandene Reaktionsgemisch durch Einspritzen oder Versprühen mit Hilfe von Luft oder Stickstoff in einen Zerstäubungstrockner mit einem Luft- oder Stickstoffstrom von 100–250°C vollständig von den Lösungsmitteln befreit.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen alkylsubstituierter Phenole, die als Zwischenprodukte für die Synthese organischer Verbindungen, insbesondere zur Herstellung von Farbkupplern für Fotomaterialien, von Bedeutung sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Alkalisalze der alkylsubstituierten Phenole stellen wichtige Zwischenprodukte dar, die insbesondere zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren benötigt werden.

Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, die die Herstellung von Alkalisalzen der n-Alkyl-, sec-Alkyl- sowie Cycloalkylphenole beschreiben, z. B. in US-PS 2801 171, DE-PS 870 699, DE-OS 1915948, 2039489, 2520995, 2443350, DD-PS 91 650 und 118 047. Dabei werden die alkylierten Phenole mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung eines Alkalihydroxids umgesetzt. Um die Schwierigkeiten bei der Isolierung der entstandenen Alkalisalze der Alkylphenole zu umgehen, wird die Reaktionsmischung sofort in einer nachfolgenden Synthesestufe weiterverarbeitet.

Nach einem in den US-PS 2511 231, 2772 162 und 2801 171 beschriebenen Verfahren wird durch Umsetzung von 2,4-Di-tert-pentylphenol mit Chloressigsäure in einer wäßrig-alkoholischen Natriumhydroxidlösung (2,4-Di-tert-pentylphenoxy)essigsäure erhalten. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, die aufwendige Reinigungsoperationen erforderlich machen. Die fehlende Isolierung und Reinigung des Natrium-2,4-di-tert-pentylphenolats ist die Ursache für die geringe Ausbeute an (2,4-Di-tert-pentylphenoxy)essigsäure von nur 43% der Theorie.

In der US-PS 2728658 wird z. B. 2,4-Di-tert-pentylphenol in wäßriger Natronlauge mit α -Brombuttersäure umgesetzt. Da das als Zwischenprodukt auftretende Natrium-2,4-di-tert-pentylphenolat nicht isoliert und gereinigt wird, erhält man nur einen Umsatz von 10% an eingesetztem 2,4-Di-tert-pentylphenol. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß in wäßriger Reaktionslösung verschiedene Nebenreaktionen ablaufen, die die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erheblich erschweren.

Das in den US-PS 2706585 und 2772 162 beschriebene Verfahren zur Herstellung der Alkalisalze der Alkylphenole durch Eintragen des Phenols in eine Alkalialkoholatlösung hat die Nachteile, daß die Verwendung von Alkalimetallen besondere Sicherheitsmaßnahmen erfordert und daß durch die Verwendung von Alkoholatlösungen kein vollständiger Umsatz zum Alkalisalz des Alkylphenols erreicht werden kann.

In der NL-PS 7309497 wird die Umsetzung von Alkylphenolen mit Alkalihydroxiden in Ketonen beschrieben, wobei man das Wasser mit dem Keton azeotrop abdestilliert. Die erhaltenen Lösungen sind jedoch nicht frei von Alkalihydroxid, das in der nächsten Synthesestufe Nebenreaktionen verursacht (vergl. GB-PS 1561334).

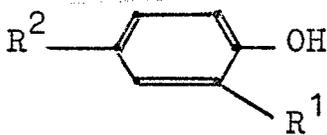
Nach einem in der DE-PS 2733032 angegebenen Verfahren werden wasserhaltige Lösungen von Alkali-alkylphenolaten in organischen Lösungsmitteln durch azeotrope Destillation mit Toluol entwässert. In der DD-PS 160414 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man ein Alkylphenol mit einem Alkalihydroxid in einem inerten aprotischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylen, bis zur vollständigen Wasserabscheidung erhitzt. Beide Verfahren besitzen als wesentlichen Nachteil die langdauernde hohe thermische Belastung des Alkylphenols, wobei Nebenprodukte durch Abspalten der Alkylgruppen des Phenols sowie durch Oxidationsreaktionen in erheblicher Menge entstehen. Die GB-PS 1561334 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung der Kaliumsalze von o- und m-Alkylphenolen durch Umsetzung der Alkylphenole mit Kalilauge in cyclischen Ethern (z. B. 1,4-Dioxan) und Entfernung des Wassers durch Trockenmittel (z. B. Calciumchlorid). Diese Methode ist jedoch auf o- und m-Alkylphenole beschränkt und nicht mit Natriumhydroxid ausführbar. Man benötigt einen großen Überschuss an Kaliumhydroxid und Trockenmittel und ist auf Lösungsmittel angewiesen, die bekanntermaßen gefährliche Peroxide bilden.

Ziel der Erfindung

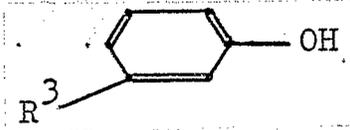
Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung lösungsmittelfreier und hochreiner Alkalisalze alkylsubstituierter Phenole zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen alkylsubstituierter Phenole der allgemeinen Formel I



in der R¹, R² verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder Wasserstoff bedeuten, wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und mindestens einer der beiden Reste R¹ und R² kein Wasserstoffatom ist, und der allgemeinen Formel II



in der R³ verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, durch Umsetzung von Phenolen der allgemeinen Formeln I und II mit Alkalihydroxiden zu schaffen, bei dem ein vollständiger Umsatz der Reaktionspartner erreicht wird, keine langanhaltende thermische Belastung und damit keine Oxidation und keine Dealkylierung der Alkylphenole stattfindet und das Zielprodukt in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Das die Aufgabe lösende erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen alkylsubstituierter Phenole durch Neutralisation eines in einem kurzkettigen Alkohol gelösten alkylsubstituierten Phenols der allgemeinen Formel I oder II mit der stöchiometrischen Menge eines Alkalihydroxids, das in einem kurzkettigen Alkohol, in Wasser oder in Wasser/Alkohol-Gemischen gelöst ist, besteht darin, daß man das erhaltene Reaktionsgemisch durch Einspritzen oder Versprühen mit Hilfe von Luft oder Stickstoff in einen Zerstäubungstrockner mit einem Luft- oder Stickstoffstrom von 100–250°C vollständig von den Lösungsmitteln befreit.

Das Verfahren wird im allgemeinen folgendermaßen durchgeführt: Man löst ein alkylsubstituiertes Phenol der allgemeinen Formel I oder II in einem kurzkettigen Alkohol unter Erwärmen und Rühren. Die Lösung des alkylsubstituierten Phenols wird mit der stöchiometrischen Menge einer Lösung eines Alkalihydroxids in einem kurzkettigen Alkohol, in Wasser oder in Wasser/Alkohol-Gemischen unter Rühren neutralisiert. Das entstandene Reaktionsgemisch spritzt man in einen Zerstäubungstrockner, in dem die Lösungsmittel durch einen Luft- oder Stickstoffstrom von 100–250°C abgetrieben werden.

Die Neutralisation des im kurzkettigen Alkohol gelösten alkylsubstituierten Phenols mit der stöchiometrischen Menge eines in Wasser, in kurzkettigem Alkohol oder in Gemischen von Wasser und Alkohol gelösten Alkalihydroxids kann auch unmittelbar vor dem Einspritzen in den Zerstäubungstrockner in einer Mischkammerdüse erfolgen.

Dadurch läßt sich das Verfahren kontinuierlich gestalten. Günstig ist das Versprühen der Lösung mit Hilfe eines Trägergases wie Luft oder Stickstoff.

Die Lösungsmittel kann man durch Abkühlen des Gasstromes zurückgewinnen. Dabei ist es zweckmäßig, das Gas im Kreislauf zu führen. Ob man Luft oder Stickstoff verwendet, hängt hauptsächlich von den sicherheitstechnischen Anforderungen ab, die sich aus der Prozeßführung und der betreffenden Anlage ergeben. Die aus dem Trockenprozeß zurückgewonnenen Lösungsmittelgemische aus Wasser und Alkohol können destillativ aufgearbeitet und die zurückgewonnenen Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren wieder eingesetzt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren fallen die Alkalisalze der alkylsubstituierten Phenole pulverförmig und völlig frei von Wasser und Lösungsmitteln an.

Für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Phenole der allgemeinen Formel I sind zum Beispiel 2-Methylphenol, 4-Methylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 2-Isopropylphenol, 4-Isopropylphenol, 2,4-Di-isopropylphenol, 2-tert-Butylphenol, 4-tert-Butylphenol, 2,4-Di-tert-butylphenol, 2-n-Butylphenol, 4-n-Butylphenol, 2-(2-Methylbut-2-yl)phenol, 4-(2-Methylbut-2-yl)phenol, 2,4-Di(2-methylbut-2-yl)-phenol, 2,4-Di(2-methylpent-2-yl)phenol, 2-(3-Methylhept-3-yl)phenol, 2-Methyl-4-tert-butylphenol, 2-tert-Butyl-4-methylphenol, 2-Cyclopentyl-4-tert-butylphenol, 4-Cyclohexyl-2-cyclopentylphenol, 4-Nonylphenol, 4-Dodecylphenol.

Für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Phenole der allgemeinen Formel II sind zum Beispiel 3-Methylphenol, 3-tert-Butylphenol, 3-n-Pentylphenol, 3-n-Pentadecylphenol.

Für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Alkalihydroxide sind z. B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid.

Für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Lösungsmittel sind zum Beispiel Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Butan-2-ol, 2-Methylpropan-1-ol, tert-Butanol.

Die wesentlichen Vorteile der Erfindung sind; daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkalisalze der alkylsubstituierten Phenole in völlig lösungsmittelfreier Form, in sehr hoher Reinheit und mit quantitativen Ausbeuten herstellbar sind. Dabei werden die gegenüber dem bisherigen Stand der Technik auftretenden Nebenreaktionen in alkoholischen, wäßrigen oder alkoholisch-wäßrigen Lösungen völlig vermieden.

Das wirkt sich in nachfolgenden Synthesestufen, in denen die Alkalisalze der alkylsubstituierten Phenole eingesetzt werden, sehr vorteilhaft auf den Ablauf der Reaktion, die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes sowie seine Ausbeute und Reinheit aus.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Möglichkeit, anstelle von festem KOH oder NaOH, wie sie bei der azeotropen Entwässerung mit aprotischen Lösungsmitteln verwendet werden, auch wäßrige Alkalilaugen einsetzen zu können.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Herstellung des Kaliumsalzes des 2,4-Di(2-methylbut-2-yl)phenols

23,4 kg 2,4-Di(2-methylbut-2-yl)phenol (Fp. 27°C, Kp. 158–160°C, 2 kPa) werden in 35 l Methanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 11,2 kg 50%ige Kalilauge.

Die Reaktionslösung wird in einen Zerstäubungstrockner versprüht, in dem das Methanol/Wasser-Gemisch durch einen Stickstoffstrom von 110°C abgetrieben wird.

Das Kalium-2,4-di(2-methylbut-2-yl)phenolat fällt in quantitativer Ausbeute als farbloses Pulver an.

Beispiel 2

Herstellung des Kaliumsalzes des 3-Pentadecylphenols

30,4 kg 3-Pentadecylphenol (Fp. 50°C) werden in 30 l Methanol heiß gelöst. Man fügt eine warme Lösung von 5,6 kg KOH in 16 l Methanol zu. Die Reaktionslösung wird in einen Zerstäubungstrockner versprüht und darin mit einem Stickstoffstrom von 105°C vom Methanol und Wasser befreit. Das Kalium-3-pentadecylphenolat fällt als gelbliches Pulver an. Die Ausbeute ist quantitativ.

Beispiel 3

Herstellung des Natriumsalzes des 2-Cyclopentyl-4-(2-methylbut-2-yl)-phenols

11,6 kg 2-Cyclopentyl-4-(2-methylbut-2-yl)phenol (Kp. 169–172°C, 2,2 kPa) werden in 30 l Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 4 kg 50%ige Natronlauge. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe von Druckluft in einen Zerstäubungstrockner versprüht, in welchem Ethanol und Wasser durch einen Luftstrom von 180°C abgetrieben werden. Das Natrium-2-cyclopentyl-4-(2-methylbut-2-yl)phenolat fällt als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute an.

Beispiel 4

Herstellung des Natriumsalzes des 4-(3-Methylhept-3-yl)phenols

20,6 kg 4-(3-Methylhept-3-yl)phenol (Kp. 124–126°C, 0,4 kPa) werden in 35 l Isopropanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 4 kg 50%ige Natronlauge. Die Reaktionslösung wird in einen Zerstäubungstrockner versprüht und mit einem Stickstoffstrom von 120°C vom Wasser und Isopropanol befreit. Das Natrium-4-(3-methylhept-3-yl)phenolat fällt als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute an.

Beispiel 5

Herstellung des Kaliumsalzes des 2-tert-Butylphenols

15 kg 2-tert-Butylphenol (Kp. 121–123°C, 2 kPa) werden in 20 l Isobutanol gelöst. Zu dieser Lösung wird in einer Mischkammerdüse, die in einen Zerstäubungstrockner hineinragt, kontinuierlich von einer 50%igen Kalilauge dosiert, so daß das stöchiometrische Verhältnis Phenol/KOH eins beträgt. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe von Stickstoff beim Austritt aus der Mischkammerdüse zerstäubt und das Isobutanol/Wasser-Gemisch mit einem Stickstoffstrom von 250°C abgetrieben. Das Kalium-2-tert-butylphenolat fällt als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute an.

Beispiel 6

Herstellung des Kaliumsalzes des 2-Methyl-4-tert-butylphenols

16,4 kg 2-Methyl-4-tert-butylphenol (Fp. 27–28°C, Kp. 123–125°C, 2 kPa) werden in 15 l Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wird in einer Mischkammerdüse, die in einen Zerstäubungstrockner hineinragt, kontinuierlich eine Lösung von 5,6 kg KOH in 22,5 l Ethanol dosiert, so daß das stöchiometrische Verhältnis Phenol/KOH eins beträgt. Die Reaktionslösung wird beim Austritt aus der Mischkammerdüse versprüht und das Ethanol/Wasser-Gemisch mit einem Luftstrom von 200°C abgetrieben. Das Kalium-2-methyl-4-tert-butylphenolat fällt als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute an.