



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **263 752 A1**4(51) C 07 C 39/06
C 07 C 39/08
C 07 C 37/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 253 433 5	(22)	27.07.83	(44)	11.01.89
(71)	VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen, 4440, DD				
(72)	Löwe, Holger, Dipl.-Chem.; Schmutzer, Hartwig, Dipl.-Ing.; Döltz, Dieter, Dipl.-Ing.; Kohrs, Dörte, Dipl.-Chem.; Strich, Gerhard, Dipl.-Ing.; Fischer, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Marschner, Horst, Dipl.-Chem.; Kamerz, Gerhard, Dipl.-Ing.; Biesacke, Ernst-Georg, Dipl.-Ing.; Luley, Horst, Dipl.-Ing., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von insbesondere 2,4-Dialkylphenolen bzw. 2,5-Dialkylhydrochinonen durch Alkylierung von Phenolen mit gasförmigen oder flüssigen Olefinen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von sauren Katalysatoren. Erfindungsgemäß wird als Katalysator ein stark saurer Ionenaustauscher in protonierter Form auf der Basis eines sulfonierten makroporösen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats, der eine Austauschkapazität von 2,5 bis 5,5 meq/g und eine innere Oberfläche von 10 bis 600 m²/g aufweist, in einem Verhältnis von 5 bis 50 Ma.-%, bezogen auf das eingesetzte Phenol, verwendet. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Produkte in hohen Ausbeuten und in großer Reinheit herzustellen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen, insbesondere von 2,4-Dialkylphenol bzw. 2,5-Dialkylhydrochinon durch Alkylierung von Phenolen mit gasförmigen oder flüssigen Olefinen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von sauren Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Katalysator ein stark saurer Ionenaustauscher in protonierter Form auf der Basis eines sulfonierten makroporösen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats, der eine Austauschkapazität von 2,5 bis 5,5 mval/g und eine innere Oberfläche von 10 bis 600 m²/g aufweist, in einem Verhältnis von 5 bis 50 Ma.-% bezogen auf das eingesetzte Phenol, verwendet wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Phenole Hydrochinon oder Phenol verwendet werden.
3. Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Katalysator ein stark saurer Ionenaustauscher in protonierter Form auf der Basis eines sulfonierten, makroporösen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats, der eine Austauschkapazität von 4,2–4,8 mval/g und eine innere Oberfläche von 10 bis 50 m²/g aufweist, in einem Verhältnis von 10 bis 25 Ma.-% bezogen auf das eingesetzte Phenol, verwendet wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Alkylierung im Temperaturbereich von 60 bis 130°C durchgeführt wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Alkylierung im Temperaturbereich von 90 bis 110°C durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen, die als Zwischenprodukte für fotografische Zusätze dienen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung alkylsubstituierter Phenole sind bereits mehrere Verfahren bekannt. So wird 2,4-Di-tert.-Amylphenol nach der SU-PS 531 799 aus Phenol und Isoamylen mit einem Schwefelsäure-Phosphorsäuremischkatalysator gewonnen. Als Katalysator zur Herstellung überwiegend in 4-Stellung, zur phenolischen Hydroxylgruppe, substituierter Alkylphenole werden Siliciumdioxid-Aluminiumdioxid-Mischkatalysatoren, DE-OS 2 239 049; DE-OS 2 160 465; Bortrifluorid und Phosphorsäure DE-OS 1 813 840 und auch Metallhalogenide, DE-OS 1 443 253 eingesetzt. Der Nachteil der genannten Verfahren besteht in der Schwierigkeit, den Katalysator quantitativ abzutrennen. Bekannt ist auch die Verwendung saurer sulfonierter Ionenaustauschharze zur Katalyse. Unter Verwendung gelartiger Ionenaustauschharze ohne innere Oberfläche entstehen jedoch hauptsächlich 4-Alkylphenole. Die in der DE-OS 2 526 644 beschriebene Variante des Einsatzes pulverförmigen Austauschmaterials führt zum überwiegenden Teil zum 4-Alkylphenol. Gemäß US-PS 3 257 467 werden Phenole mit Olefinen in Gegenwart eines sauren sulfonierten Ionenaustauschharzes in einem thermisch isolierten Reaktor alkyliert. Dabei wird aber der Katalysator durch lokale Überhitzung leicht geschädigt. Das in der US-PS 4 34 077 beschriebene Verfahren liefert unter Verwendung eines sauren Ionenaustauscherharzes mit Sulfonsäuregruppen ebenfalls nur 4-Alkylphenole. Die Anwendung von Phosphonsäuregruppen anstatt Sulfonsäuregruppen wird in der US-PS 2 929 942 angegeben wobei wiederum ausschließlich 4-Alkylphenole entstehen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen zu schaffen, mit dem die Produkte in hohen Ausbeuten und in großer Reinheit hergestellt werden können.

Darlegung des Wissens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylphenolen, insbesondere 2,4-dialkylierten Phenolen bzw. 2,5-dialkylierten Hydrochinonen unter Verwendung von Ionenaustauscherharzen zu finden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Herstellung von Dialkylphenolen, insbesondere von 2,4-Dialkylphenol bzw. 2,5-Dialkylhydrochinon durch Alkylierung von Phenolen mit gasförmigen oder flüssigen Olefinen mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von sauren Katalysatoren als Katalysator ein stark saurer Ionenaustauscher in protonierter Form auf der Basis eines sulfonierten makroporösen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats, der eine Austauschkapazität von 2,5 bis 5,5 mval/g und eine innere Oberfläche von 10 bis 600 m²/g aufweist, in einem Verhältnis von 5 bis 50 Ma.-%, bezogen auf das eingesetzte Phenol, verwendet wird.

Dazu werden als Phenole Hydrochinon und Phenol verwendet.

Als Alkylierungsgentien finden Olefine mit 4-8 Kohlenstoffatomen Verwendung, insbesondere Isobuten, 2-Ethylbuten-2, n-Buten, 3-Methylbuten-1, 3-Methylbuten-2, n-Penten, n-Hexen, 2-Ethylhexen, Diisobutylen, Diisopropylen.

Wie überraschend gefunden wurde, lassen sich 2,4-Dialkylphenole bzw. 2,5-Dialkylhydrochinone in hohen Ausbeuten und großer Reinheit selektiv durch den erfindungsgemäßen Einsatz stark saurer Ionenaustauscher auf Basis eines sulfonierten, makroporösen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates als Katalysator herstellen. Die stark sauren Ionenaustauscher in protonierter Form können im sowohl luftgetrockneten als auch im völlig wasserfreien Zustand eingesetzt werden.

Sie besitzen eine Austauschkapazität von 2,5-5,5 mval/g, vorzugsweise von 4,2-4,8 mval/g bezogen auf wasserfreien Austauscher und eine innere Oberfläche von 10-600 m²/g, vorzugsweise 10-50 m²/g. Der Ionenaustauscher wird im Verhältnis 5-50 Ma.-%, vorzugsweise 10-25 Ma.-%, bezogen auf Phenol, eingesetzt. Die Olefine werden in flüssiger Form im Molverhältnis 1:2 bis 1:4 (Phenol:Olefin), vorzugsweise 1:2, 1 bis 2,1 (Phenol:Olefin) verwendet.

Die Reaktanten, Phenol und Olefin, werden in einem geschlossenen Gefäß verrührt, bzw. das Olefin unter Rühren als Gas hindurchgeleitet. Anschließend wird der Katalysator zugefügt und unter Rühren die Reaktionstemperatur auf 60-130°C, vorzugsweise 90-110°C gebracht. Der sich einstellende Druck von 1-10 MPa beim Arbeiten im geschlossenen Gefäß entspricht dabei dem Dampfdruck des Olefins bei der Reaktionstemperatur. Der Verlauf der Reaktion wird mit den üblichen Analysegeräten verfolgt und bei vollständigem Umsatz abgebrochen. Die Reaktionsdauer beträgt 0,5-5 Stunden, vorzugsweise 1-1,25 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird vom wiederverwendungsfähigen Katalysator abfiltriert und das Rohalkylat der Destillation bzw. Umkristallisation unterworfen.

Das Verfahren besitzt den Vorteil alkylierte Phenole, insbesondere 2,4-Dialkylphenole und 2,5-Dialkylhydrochinone in hoher Ausbeute und Reinheit gewinnen zu können.

Ausführungsbispiel

Beispiel 1

Herstellung von 2,4 Di-tert. Butylphenol

Ein Mol Phenol wird mit 2,4 Mol flüssigem Isobuten versetzt und zu dieser Mischung ein stark saurer Ionenaustauscher gegeben, der eine Austauschkapazität von 4,3 mval/g und eine innere Oberfläche von 32 m²/g besitzt.

Der Ansatz wird 2,5 Stunden bei 95°C gerührt, vom Katalysator abfiltriert und umkristallisiert, aus n-Hexan

Ausbeute: 82% 2,4-Di-tert. Butylphenol F. 55-56°C

Beispiel 2

Herstellung von 2,5-Di-tert. Pentylhydrochinon

Ein Mol Hydrochinon wird im Autoklaven mit einer Mischung von 2,1 Mol flüssigem 3-Methylbuten-1 und 3-Methylbuten-2 versetzt und zu dieser Mischung ein stark saurer Ionenaustauscher gegeben, der eine Austauschkapazität von 4,7 mval/g und eine innere Oberfläche von 36 m²/g besitzt.

Der Ansatz wird 3 Stunden bei 110°C gerührt, vom Katalysator abfiltriert und aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 76% 2,5-Di-tert. Pentylhydrochinon F. 184-187°C

Beispiel 3

Herstellung von 2,4 Di-tert. Pentylphenol

Ein Mol Phenol wird im Autoklaven mit einer Mischung von 2,2 Mol flüssigem 3-Methylbuten-1 und 3-Methylbuten-2 versetzt und zu dieser Mischung ein stark saurer, sulfonierter Ionenaustauscher gegeben, der eine Austauschkapazität von 4,5 mval/g und eine innere Oberfläche von 27 m²/g besitzt. Der Ansatz wird 2 Stunden bei 100°C gerührt, vom Katalysator abfiltriert und anschließend im Vakuum destilliert; Kp. 256°C.

Ausbeute: 85% 2,4-Di-tert. Pentylphenol F. 25-27°C

Beispiel 4

Herstellung von 2,4 Di-tert. Hexylphenol

Ein Mol Phenol wird im Autoklaven mit 2,3 Mol 2-Ethylbuten-2 versetzt und zu dieser Mischung ein stark saurer sulfonierter Ionenaustauscher gegeben, der eine Austauschkapazität von 5,2 mval/g und eine innere Oberfläche von 18 m²/g besitzt. Der Ansatz wird 2 Stunden bei 110°C gerührt, vom Katalysator abfiltriert und anschließend im Vakuum destilliert. Kp. 256°C

Ausbeute: 72% 2,4-Di-tert. Hexylphenol F. 29-31°C

Beispiel 5

Herstellung von 2,4 Di-tert. Pentylphenol

Ein Mol Phenol wird mit 10g eines stark sauren, sulfonierten Ionenaustauschers versetzt, der eine Austauschkapazität von 4,3 mval/g und eine innere Oberfläche von 23 m²/g besitzt. Eine Mischung von 2,2 Mol 3-Methylbuten-1 und 3-Methylbuten-2 wird gasförmig bei 100°C innerhalb von 1,5 Stunden eingeleitet. Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum destilliert. Kp 256°C

Ausbeute 82% 2,4-Di-tert. Pentylphenol F. 25-27°C