



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **272 645 A1**4(51) C 07 C 39/06
C 07 C 37/14
B 01 J 31/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(31)	WP C 07 C / 263 264 2	(22)	23.05.84	(44)	18.10.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Filmfabrik Wolfen, Puschkinplatz, Wolfen, 4440, DD
(72)	Löwe, Holger, Dipl.-Chem.; Killian, Regina, DD

(54)	Verfahren zur selektiven Alkylierung von Alkylphenolen
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Alkylierung von Alkylphenolen, die bereits einen oder mehrere Alkylsubstituenten am aromatischen Phenolkern tragen, mit gasförmigen oder flüssigen Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von sauren Katalysatoren. Der am Alkylphenol neu einzuführende Alkylsubstituent kann dabei gleich oder von den bereits vorhandenen verschieden sein. Erfindungsgemäß wird als Katalysator ein pulverförmiger, stark saurer, gelartiger Ionenaustauscher in protonierter Form auf der Basis eines Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates verwendet, der eine Austauschkapazität von 2,0 bis 6,0 mval/g und einen Divinylbenzengehalt von 2 bis 16% aufweist. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, Alkylphenole zu alkylieren, wobei der bereits vorhandene Alkylsubstituent im Phenolkern verbleibt. Durch Variation des neu in den Phenolkern eintretenden Alkylsubstituenten lassen sich selektiv Di- und Trialkylphenole mit variablen Eigenschaften herstellen.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur selektiven Alkylierung von Alkylphenolen mit Olefinen in Gegenwart von sauren Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß 1 Mol Alkyl- oder Dialkylphenol mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen und 1 bis 4 Mol Olefin mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in Gegenwart von 5 bis 50 Ma.-%, bezogen auf das eingesetzte Alkylphenol, eines Katalysators, bestehend aus trockenem, gepulvertem, gelartigem, stark saurem Ionenaustauscher in protonierter Form auf der Basis eines sulfonierten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit 2 bis 16 Ma.-% Divinylbenzengehalt und einer Austauschkapazität von 2,0 bis 6,0 mval/g, auf 60 bis 130°C erwärmt werden.
2. Verfahren zur selektiven Alkylierung von Alkylphenolen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Alkylphenole 2- oder 4-Alkylphenole und als Dialkylphenole 2,4- oder 2,6-Dialkylphenole mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylresten verwendet werden.
3. Verfahren zur selektiven Alkylierung von Alkylphenolen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß 1 bis 1,5 Mol Olefin bezogen auf 1 Mol Alkylphenol oder Dialkylphenol verwendet werden.
4. Verfahren zur selektiven Alkylierung von Alkylphenolen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Alkylierung im Temperaturbereich von 90 bis 110°C durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Alkylierung von Alkylphenolen, die einen oder mehrere Alkylsubstituenten am aromatischen Phenolkern tragen.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellbaren Alkylphenole dienen als Zwischenprodukte für fotografische Zusätze.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Alkylierung von Methyl- und Ethylphenolen mit verschiedenen Alkylierungsmitteln und Katalysatoren ist bereits bekannt. So wird nach der DE-OS 1240874 4-Methyl-2-(2-phenyl-prop-2-yl)-phenyl aus 4-Methylphenol und 2-Phenylpropen mit Bortrifluoridetherat als Katalysator gewonnen. Aus 2-Methylphenol und Isobuten ist unter dem katalytischen Einfluß von Eisen(3)-chlorid und Salzsäure 2-Methyl-4-tert-butylphenol, US-PS 2726270, bzw. unter Verwendung von Phosphoroxychlorid als Katalysator 2-Methyl-4-tert-butylphenol, US-PS 2655547, zu erhalten. Durch den Einsatz von Phosphorsäure als Katalysator und Isopropanol als Alkylierungsmittel ist nach der FR-PS 798849 das 2-Methyl-4-isopropylphenol zugänglich.

Die Alkylierung von Methyl- und Ethylphenolen bereitet keine Schwierigkeiten, da unter den genannten Bedingungen eine Abspaltung der bereits im Phenolkern befindlichen Alkylgruppen nicht möglich ist.

In der US-PS 2248627 wird die Alkylierung von 2-Cyclohexylphenol bzw. 4-Cyclohexylphenol mit Isobuten unter Verwendung von 5%iger Schwefelsäure beschrieben. Dabei entstehen die trialkylierten Phenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-4-cyclohexylphenol und 4,6-Di-tert-butyl-2-cyclohexylphenol. Die Alkylierung von Phenol mit sauren Ionenaustauschern liefert in der Regel nur 4-Alkyl- bzw. 2,4-Dialkylphenole. Gemäß US-PS 3257467 werden Phenole mit Olefinen in Gegenwart eines sauren, sulfonierten Ionenaustauscherharzes in einem thermisch isolierten Reaktor alkyliert. Dabei wird aber der Katalysator thermisch leicht geschädigt. Das in der SU-PS 434077 beschriebene Verfahren liefert unter Verwendung eines sauren Ionenaustauscherharzes ebenfalls nur 4-Alkylphenole.

Zur Vermeidung der thermischen Schädigung werden nach der in der DE-OS 2526644 beschriebenen Variante des Einsatzes eines pulverförmigen Austauschermaterials überwiegend 4-Alkylphenole erhalten.

Im DD 263752 wird vorgeschlagen, 2,4-Dialkylphenol und 2,5-Dialkylhydrochinon durch Alkylierung von Phenol bzw. Hydrochinon mit Olefinen in Gegenwart eines stark sauren Ionenaustauschers als Katalysator herzustellen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Di- und Trialkylphenolen mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in Alkyl- und Dialkylphenole eine weitere Alkylgruppe selektiv einzuführen in Gegenwart eines Katalysators, der sich nach beendeter Reaktion leicht abtrennen, regenerieren und wieder einsetzen läßt. Die Reaktionsprodukte sollen in hoher Ausbeute anfallen und sich einfach isolieren lassen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur selektiven Alkylierung von Alkylphenolen mit Olefinen in Gegenwart von sauren Katalysatoren, indem 1 Mol Alkyl- oder Dialkylphenol mit gleichen oder verschiedenen Alkylgruppen und 1 bis 4 Mol Olefin mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in Gegenwart von 5 bis 50 Ma.-%, bezogen auf das eingesetzte Alkylphenol, eines Katalysators, bestehend aus trockenem, gepulvertem, gelartigem, stark saurem Ionenaustauscher in protonierter Form auf

der Basis eines sulfonierten Styren-Divinylbenzen-Copolymerisats mit 2 bis 16 Ma.-% Divinylbenzenghalt und einer Austauschkapazität von 2,0 bis 6,0 mval/g, auf 60 bis 130°C erwärmt wird.

Für die erfindungsgemäße selektive Alkylierung eignen sich als Ausgangssubstanzen besonders 2- und 4-Alkylphenole sowie 2,4- und 2,6-Dialkylphenole mit gleichen oder verschiedenen Alkylsubstituenten mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, die verzweigte oder unverzweigte Ketten oder cyclisch sein können. Die als Alkylierungsagentien verwendeten Olefine mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen können verzweigt-, unverzweigt-kettig oder cyclisch sein, z. B. Propen, n-Buten, Isobuten, 3-Methylpenten, 2-Methylbuten, Cyclopentan, Cyclohexen, Triisopropen, 3-Methylhepten, Diisobuten u. a. Zur Reaktion werden die Reaktanten im Verhältnis 1 Mol Alkylphenol zu 1 bis 4 Mol Olefin eingesetzt, bevorzugt wird jedoch das Verhältnis 1 zu 1 bis 1,5. Durchgeführt wird die Reaktion im Temperaturbereich von 60 bis 130°C, vorzugsweise zwischen 90 bis 110°C.

Wie überraschend gefunden wurde, lassen sich Di- und Trialkylphenole in hohen Ausbeuten und großer Reinheit selektiv durch den erfindungsgemäßen Einsatz von gepulverten, stark sauren Ionenaustauschern auf Basis eines sulfonierten, gelartigen Styren-Divinylbenzen-Copolymerisates als Katalysator herstellen.

Die stark sauren Ionenaustauscher in gepulverter und protonierter Form können sowohl im luftgetrockneten als auch im wasserfreien Zustand eingesetzt werden.

Sie besitzen eine Austauschkapazität von 2,0 bis 6,0 mval/g, vorzugsweise 4,8–5,4 mval/g. Der Ionenaustauscher wird im Verhältnis 5–50 Ma.-%, vorzugsweise 10–20 Ma.-%, bezogen auf eingesetztes Alkylphenol verwendet. Die Reaktanten, Alkylphenol 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 Analysengeräten verfolgt und bei vollständigem Umsatz abgebrochen. Die Reaktionsdauer beträgt 0,5–5 Stunden, vorzugsweise 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 in hoher Ausbeute und Reinheit gewinnen zu können. Bei der Reaktion verbleiben die im eingesetzten Alkylphenol vorhandenen Alkylgruppen, so daß sich durch Variation des Olefins Di- oder Trialkylphenole mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten und variablen Eigenschaften herstellen lassen.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Herstellung von 2-tert-Butyl-4-(2-methylbut-2-yl)-phenol 1 Mol 4-(2-Methylbut-2-yl)-phenol wird auf 100°C erhitzt und mit einem getrockneten, pulverförmigen, stark sauren, gelartigen Ionenaustauscher in protonierter Form versetzt, der eine Austauschkapazität von 5,1 mval/g und einen Gehalt von 8% Divinylbenzen aufweist. Bei dieser Temperatur wird bis zur Aufnahme von 1 Mol Isobuten eingeleitet. Man filtriert noch warm vom Katalysator ab und destilliert im Vakuum.
Kp_{2,7Pa} = 118–121°C Ausbeute 85% d. Th.

Beispiel 2

Die gleiche Verbindung wie in Beispiel 1 erhält man durch Erhitzen von 1 Mol 2-tert-Butylphenol mit 1,1 Mol 2-Methylbuten auf 100°C im Autoklaven unter Zusatz eines getrockneten, pulverförmigen, stark sauren, gelartigen Ionenaustauschers in protonierter Form, der eine Austauschkapazität von 4,85 mval/g und einen Gehalt von 6% Divinylbenzen aufweist. Nach 5 Stunden wird vom Ionenaustauscher abfiltriert und im Vakuum destilliert.
Ausbeute 75%

Beispiel 3

Herstellung von 2,4-Di-tert-butylphenol

Ein Mol 4-tert-Butylphenol wird auf 110°C erhitzt und mit einem getrockneten, pulverförmigen, stark sauren, gelartigen Ionenaustauscher in protonierter Form versetzt, der eine Austauschkapazität von 5,0 mval/g und einen Gehalt von 2% Divinylbenzen aufweist. Bei dieser Temperatur wird bis zur Aufnahme von 1 Mol Isobuten eingeleitet. Man filtriert noch von der warmen Lösung den Ionenaustauscher ab und destilliert im Vakuum bzw. kristallisiert aus n-Hexan um.
F 55–56°C Ausbeute 86% d. Th.

Beispiel 4

Die gleiche Verbindung wie in Beispiel 3 erhält man durch Erhitzen von 1 Mol 2-tert-Butylphenol mit 1,2 Mol Isobuten im Autoklaven auf 90°C 2,5 Stunden unter Zusatz eines getrockneten, pulverförmigen, stark sauren, gelartigen Ionenaustauschers in protonierter Form, der eine Austauschkapazität von 4,95 mval/g und einen Divinylbenzenghalt von 8% aufweist.

Beispiel 5

Herstellung von 4-tert-Butyl-2-cyclopentylphenol 1 Mol 4-tert-Butylphenol wird auf 100°C erwärmt und mit einem getrockneten, pulverförmigen, stark sauren, gelartigen Ionenaustauscher in protonierter Form versetzt, der eine Austauschkapazität von 4,86 mval/g und einen Divinylbenzenghalt von 6% aufweist. Man leitet bis zur Aufnahme von 1 Mol Isobuten ein, filtriert vom Ionenaustauscher ab und destilliert im Vakuum.

Kp_{2,3kPa} 156–158°C, Ausbeute 70% d. Th.

Beispiel 6

Herstellung von 2,6-Dicyclopentyl-4-tert-butylphenol 1 Mol 2-Cyclopentyl-4-tert-butylphenol wird im Autoklaven mit 1,1 Mol Cyclopenten und einem getrockneten, pulverförmigen, stark sauren, gelartigen Ionenaustauscher in protonierter Form versetzt und 3 Stunden auf 85°C unter Rühren erhitzt. Der Ionenaustauscher besitzt eine Austauschkapazität von 5,0 mval/g und einen Divinylbenzengehalt von 8%. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Austauscher abfiltriert und im Vakuum destilliert.
Kp_{2kPa} 223–225°C Ausbeute 35% d. Th.

Beispiel 7

Herstellung von 2-Cyclopentyl-4-(2-methylbut-2-yl)-phenol 1 Mol 4-(2-methylbut-2-yl)phenol wird auf 105°C erwärmt und mit einem getrockneten, pulverisierten, stark sauren, gelartigen Ionenaustauscher versetzt, der eine Austauschkapazität von 5,0 mval/g und einen Divinylbenzengehalt von 8% aufweist. In diese Mischung wird bis zur Aufnahme von 1 Mol Cyclopenten eingeleitet. Man filtriert vom Austauscher ab und destilliert im Vakuum.
Kp_{2kPa} 169–172°C Ausbeute 80% d. Th.

Beispiel 8

Herstellung von 2,6-Dicyclopentyl-4-(2-methylbut-2-yl)-phenol
1 Mol 2,6-Dicyclopentylphenol wird im Autoklaven mit 1,1 Mol 2-Methylbuten und einem getrockneten, pulverförmigen, stark sauren, gelartigen Ionenaustauscher versetzt, der eine Austauschkapazität von 4,83 mval/g und einen Divinylbenzengehalt von 6% aufweist und 2 Stunden auf 85°C erhitzt. Man filtriert und destilliert im Vakuum.
Kp_{2kPa} 229–234°C Ausbeute 42% d. Th.

Beispiel 9

Herstellung von 2,4-Di-(2-methylbut-2-yl)-phenol 1 Mol 4-(2-Methylbut-2-yl)-phenol wird auf 100°C erwärmt und mit einem getrockneten, gepulverten, stark sauren, gelartigen Ionenaustauscher versetzt, der eine Austauscherkapazität von 4,65 mval/g und einen Divinylbenzengehalt von 4% aufweist.
Man leitet bis zur Aufnahme von 1,1 Mol 2-Methylbuten ein, filtriert den Austauscher ab und destilliert.
Kp 256°C F 25–27°C Ausbeute 92% d. Th.

Beispiel 10

Herstellung von 4-tert-Butyl-2-(3-methylhept-3-yl)-phenol 1 Mol 4-tert-Butylphenol wird mit 1,1 Mol 3-Methylhepten und einem getrockneten, pulverförmigen, stark sauren, gelartigen Ionenaustauscher, der eine Austauschkapazität von 5,0 mval/g und einen Divinylbenzengehalt von 8% aufweist, 5 Stunden auf 95°C unter Rühren erhitzt. Der Austauscher wird abfiltriert und das Rohprodukt im Vakuum destilliert.
Kp_{2,3kPa} 174–179°C Ausbeute 65% d. Th.

Beispiel 11

Herstellung von 2-Cyclopentyl-4-cyclohexylphenol 1 Mol 4-Cyclohexylphenol wird mit 1,1 Mol Cyclopenten in Gegenwart von einem getrockneten, pulverförmigen, stark sauren Ionenaustauscher, der eine Austauschkapazität von 5,0 mval/g und einen Divinylbenzengehalt von 8% aufweist, im Autoklaven 4 Stunden bei 90°C umgesetzt. Nach Filtration vom Austauscher wird im Vakuum destilliert.
Kp_{2,8Pa} 210–214°C Ausbeute 73% d. Th.