



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **279 471 A1**5(51) **C 07 C 39/06**
C 07 C 39/17

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 266 889 5	(22)	03.08.84	(44)	06.06.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

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

(72) Löwe, Holger, Dipl.-Chem.; Hanisch, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Meißner, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Burggraf, Rüdiger, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren beschrieben, die als Zwischenprodukte für die Synthese von fotografischen Farbkupplern benötigt werden. Ziel und Aufgabe sind ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren mittels einer einfachen technologischen Prozeßführung, die eine weitgehende Umsetzung der Ausgangsprodukte, vollständige Wiederverwendbarkeit der Lösungsmittel sowie keine Belastung des anfallenden Abwassers mit toxischen Stoffen beinhalten. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man ein Alkalisalz eines Alkylphenols gemäß der allgemeinen Formeln I und II mit einem Alkalisalz einer Halogencarbonsäure gemäß der allgemeinen Formel III, siehe Anspruch 1, in einem inerten, aprotischen, wasserfreien, organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators umsetzt. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Phasentransfer-Katalysatoren quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze und Kronenether geeignet. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkylphenoxycarbonsäuren werden in hoher Reinheit und mit einer Ausbeute von 75 bis 95 % erhalten.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren durch Umsetzung der Alkalisalze der Phenole der allgemeinen Formel I oder II



worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden, n-Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, sec.-Alkyl mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, tert.-Alkyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff,

R^3 n-Alkyl mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen

bedeuten,

mit den Alkalisalzen der Halogencarbonsäuren der allgemeinen Formel III



worin

R^4, R^5 gleich oder verschieden, Wasserstoffatom, n-Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

m 0 bis 2 und

Hal Chlor, Brom, Iod

bedeuten,

gekennzeichnet dadurch, daß man die Alkalisalze der Phenole der allgemeinen Formel I oder II mit den Alkalisalzen der Halogencarbonsäuren der allgemeinen Formel III unter Zusatz eines Phasentransfer-Katalysators in einem inerten, aprotischen Lösungsmittel im Temperaturbereich von 20 bis 180°C reagieren läßt.

2. Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als Phasentransfer-Katalysator ein quartäres Ammonium- oder Phosphoniumsalz oder einen Kronenether verwendet.
3. Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zugesetzte Menge des Phasentransfer-Katalysators 0,001 bis 0,05 mol, bezogen auf 1 mol des verwendeten Alkylphenols, beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 80 bis 140°C durchführt.
5. Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als inertes, aprotisches Lösungsmittel Benzen, Toluol oder Xylen verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren, die als Zwischenprodukte für die Synthese von fotografischen Farbkupplern von Bedeutung sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren aus Alkaliphenolaten und Halogencarbonsäureestern sind zahlreiche Verfahren bekannt, z. B. beschrieben in den DD-PS 160414, 119074, 91650, DE-OS 1915948, 2039489, 2039490, 2349562, 1021372, 1493632, 2061732, 2637098, 1430181, 2342118, 2443350, 2520995, 2639796, 2635100, DE-AS 1543841, 1238482, 1510011, 2443350, US-PS 3342851, 3870744.

Die genannten Verfahren sind aufwendig, wobei die Ausbeuten relativ niedrig bleiben. Das Alkaliphenolat wird entweder durch Umsetzung von Phenolen mit wäßrigen Alkaliläugen und anschließender Entfernung des Wassers durch azeotrope Destillation oder durch Umsetzung von Phenolen mit Alkalialkoholaten gewonnen. Der eingesetzte Halogencarbonsäureester muß zusätzlich in einer vorgelagerten Verfahrensstufe hergestellt werden. Allen genannten Verfahren ist eigen, daß die zunächst entstandenen Alkylphenoxycarbonsäureester mit konzentrierter wäßriger Alkalilauge verseift werden müssen. Dabei entstehen Nebenprodukte, die die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erschweren.

Die notwendigen Reinigungsoperationen bestehen aus Extraktion und Destillation im Feinvakuum und Umkristallisation der Alkylphenoxycarbonsäure aus einem geeigneten Lösungsmittel. Zusätzlich zu den Reinigungsoperationen des Endproduktes sind aufwendige technologische Verfahren zur Beseitigung bzw. Aufbereitung der Ab- und Nebenprodukte, insbesondere der Reinigung des Abwassers von toxischen, die Umwelt schädigenden Substanzen notwendig. Die Umsetzungen von Alkylphenolen mit Halogencarbonsäuren, wie sie z. B. beschrieben sind in den US-PS 2801 171, 3 285 747, 3 737 318, 2 423 730, DE-PS 203 997, 872 206, 1 042 600, 870 699, 878 652, 942 865, 1 153 762, DE-OS 2 342 118, erfordern stets das Arbeiten in wäßriger Alkalihydroxidlösung. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden jedoch teilweise die Halogencarbonsäuren zu den Hydroxycarbonsäuren verseift.

Die Aufarbeitung der auf diesem Weg erhaltenen Reaktionsgemische unterscheidet sich nicht wesentlich von der obengenannten Aufarbeitung der Gemische, die durch Umsetzung von Alkaliphenolaten mit Halogencarbonsäureestern entstehen.

In der US-PS 2908573 ist in einem Beispiel die Herstellung von 3-Pentadecylphenoxyessigsäure durch Umsetzung des 3-Pentadecylphenols mit dem Natriumsalz der Chloressigsäure in Xylen angegeben. Die 3-Pentadecylphenoxy-carbonsäure kann aber nur in geringer Ausbeute und ungenügender Reinheit erhalten werden.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren zu schaffen, bei dem die Ausgangsprodukte möglichst vollständig umgesetzt, Nebenreaktionen unterbunden und aufwendige technische Operationen zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische sowie der Lösungsmittel vermieden werden. Es sollen leicht zugängliche Ausgangsprodukte Verwendung finden und die eventuell in geringem Maße anfallenden Abprodukte keinen umweltschädigenden Einfluß ausüben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Alkylphenoxycarbonsäuren durch Umsetzung der Alkalisalze der Phenole der allgemeinen Formel I oder II



worin
 R^1, R^2 gleich oder verschieden, n-Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, sec.-Alkyl mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, tert.-Alkyl mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff,
 R^3 n-Alkyl mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen
 bedeuten,
 mit den Alkalisalzen der Halogencarbonsäuren der allgemeinen Formel III



worin
 R^4, R^5 gleich oder verschieden, Wasserstoff, n-Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
 m 0 bis 2 und
 Hal Chlor, Brom, Iod
 bedeuten,

indem man die Alkalisalze der Phenole der allgemeinen Formel I oder II mit den Alkalisalzen der Halogencarbonsäuren der allgemeinen Formel III unter Zusatz eines Phasentransfer-Katalysators in einem inerten, aprotischen Lösungsmittel im Temperaturbereich von 20 bis 180°C reagieren läßt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Phasentransfer-Katalysatoren quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, Polyether, Kronenether und Cryptanden wirksam, wie sie z. B. beschrieben sind von M. Makosza in Survey of Progress in Chemistry, Vol. 9, Academic Press, New York 1979, S. 1-53. Die katalytisch wirksame Gruppe kann auch an ein polymeres Trägermaterial gebunden sein, wie es ausführlich von S. L. Regen, Angew. Chemie 91 464 (1979) beschrieben wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Phasentransfer-Katalysatoren besonders Kronether und quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, insbesondere Tetraalkyl-ammoniumsalze, Tetraalkyl-phosphoniumsalze, Benzyl-trialkyl-ammoniumsalze und Benzyl-trialkyl-phosphoniumsalze, wie z. B. Tetrabutyl-ammonium-hydrogensulfat, Triethyl-benzyl-ammoniumchlorid, Benzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid, Methyl-trioctyl-ammoniumchlorid oder Tetrabutyl-phosphoniumbromid, geeignet, wovon vorzugsweise 0,001 bis 0,05 Moläquivalente, bezogen auf Alkylphenol, eingesetzt werden.

Das Verfahren wird im allgemeinen so geführt, daß man ein Gemisch aus Alkylphenol und einem Alkalihydroxid im Molverhältnis 1 zu 1 bis 1 zu 1,5 in einem inerten, spröthen, organischen Lösungsmittel, welches mit Wasser azeotrop siedende Gemische bildet, bis zur vollständigen Wasserabscheidung erhitzt. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise Benzen, Toluol oder Xylen verwendet. Geeignet sind auch Chlor- und andere Alkylbenzene. Unter ständigem Rühren wird das erhaltene Gemisch im Temperaturbereich von 20 bis 180°C, vorzugsweise jedoch von 80 bis 140°C, entweder auf einmal oder portionsweise mit dem Alkalisalz der Halogencarbonsäure im Molverhältnis 1 zu 1 bis 1 zu 1,5, bezogen auf eingesetztes Alkylphenol, versetzt. Die Alkalisalze der Halogencarbonsäuren werden in bekannter Weise gewonnen oder sie werden durch Umsetzung der Halogencarbonsäuren mit Alkalicarbonat und azeotrope Entfernung des entstehenden Wassers mit einem inerten, aprotischen Lösungsmittel hergestellt. Die Suspension des dabei erhaltenen Alkalisalzes der Halogencarbonsäure kann auch mit dem Alkaliphäolat umgesetzt werden. Unter Rühren wird die Reaktionsmischung mit dem Phasentransfer-Katalysator versetzt und bei der obengenannten Temperatur bis zum Ende der Reaktion weitergerührt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

Erstens: Ist das entstehende Alkalisalz der Alkylphenoxycarbonsäure in dem organischen Lösungsmittel unlöslich, wird es abfiltriert. Das Lösungsmittel kann dann ohne Aufarbeitung erneut verwendet werden, wobei als besonderer Vorteil der Katalysator in der Lösung verbleibt und gleichzeitig erneut verwendet werden kann. Das abfiltrierte Alkalisalz der Alkylphenoxycarbonsäure wird in verdünnte Mineralsäure eingerührt und dabei neutralisiert. Die ausgefallene freie Alkylphenoxycarbonsäure läßt sich durch Filtration abtrennen und durch Umkristallisation reinigen.

Zweitens: Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt, mit verdünnter wäßriger Mineralsäure neutralisiert und die wäßrige Phase abgetrennt. Aus der organischen Phase läßt sich durch Destillation das Lösungsmittel entfernen und das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisation reinigen.

Drittens: Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und mit verdünnter wäßriger Mineralsäure neutralisiert. Das organische Lösungsmittel läßt sich durch azeotrope Destillation entfernen und die beim Abkühlen ausgefallene Alkylphenoxycarbonsäure absaugen und durch Umkristallisation reinigen. Als Lösungsmittel zur Umkristallisation eignen sich vorzugsweise gesättigte geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl von 5 bis 10 oder deren Gemische.

Für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Alkylphenole der allgemeinen Formel I und II sind zum Beispiel 3-Pentadecylphenol, 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, 2-tert.-Butyl-4-tert.-pentylphenol, 2-tert.-Octylphenol, 4-tert.-Octylphenol, 2-Methyl-4-tert.-octylphenol, 2-Cyclopentylphenol, 4-Cyclopentylphenol, 2,4-Di-cyclopentylphenol, 4-tert.-Nonylphenol, 4-Methyl-2-isopropylphenol.

Für das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare Alkalisalze der Halogencarbonsäuren der allgemeinen Formel III sind z. B. die Natrium- oder Kaliumsalze der Chloressigsäure, der α -Brompropion-säure, der β -Brompropionsäure, der α -Brombuttersäure, der α -Bromisobuttersäure und der γ -Brombuttersäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat folgende wesentliche Vorteile: Durch den Einsatz von Halogencarbonsäuren anstelle der bisher üblichen Halogencarbonsäureester können notwendige Sicherheitsvorkehrungen, wie sie beim Umgang mit den toxischen Halogencarbonsäureestern benötigt werden, entfallen. Durch die Verwendung von Halogencarbonsäuren anstatt ihrer Ester werden zwei Synthesestufen eingespart, nämlich ihre Veresterung und die zum Schluß notwendige Verseifung der Alkylphenoxycarbonsäureester. Es treten keine durch Methanol oder Ethanol belasteten Abwässer auf. Unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen kann die Reaktion ohne Bildung von Nebenprodukten fast vollständig zu den Alkylphenoxycarbonsäuren geführt werden, so daß sich das Aufbereitungsverfahren gegenüber den bisher bekannten Verfahren wesentlich vereinfacht. Des weiteren kann das eingesetzte Lösungsmittel und beim erstgenannten Aufbereitungsverfahren der Katalysator beliebig oft ohne Regenerierung eingesetzt werden. Dadurch ist eine erhebliche Verringerung des technologischen Aufwandes und eine wesentlich verbesserte Ökonomie des erfindungsgemäßen Verfahrens gegeben. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkylphenoxycarbonsäuren sind in Ausbeuten von 75% bis 95% mit hoher Reinheit zu erhalten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Darstellung von (2,4-Di-tert.-pentylphenoxy)essigsäure

In einem Rührgefäß, ausgestattet mit Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Wasserabscheider mit Rückflußkühler, wird eine Mischung von 234 g (1 mol) 2,4-Di-tert.-pentylphenol, 61,1 g (1,1 mol) Kaliumhydroxid und 1,2 l Toluol unter Rückfluß gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das erhaltene Gemisch wird auf 100°C abgekühlt und unter Rühren mit 130,9 g (1,1 mol) Natriumsalz der Chloressigsäure versetzt. Man fügt 5,7 g (0,025 mol) Triethyl-benzyl-ammoniumchlorid als Katalysator zu und kocht zwei Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit 50%iger wäßriger Schwefelsäure angesäuert und unter ständigem Zufügen von Wasser das Toluol azeotrop entfernt. Aus der wäßrigen Phase kristallisiert das Produkt aus. Es wird abgetrennt und aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 266 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 123–124°C. Das entspricht einer Ausbeute von 91% d. Th.

Beispiel 2

Darstellung von (2-Isopropyl-4-methylphenoxy)essigsäure

In einem Rührgefäß gemäß Beispiel 1 werden 149 g (1 mol) 2-Isopropyl-4-methylphenol, 44 g (1,1 mol) Natriumhydroxid und 1 l Xylen unter Rückfluß gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das erhaltene Gemisch wird auf 100°C abgekühlt und unter Rühren mit 148,5 g (1,1 mol) Kaliumsalz der Chloressigsäure versetzt. Man fügt 6,8 g (0,02 mol)

Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Katalysator zu, kocht 2,5 Stunden unter Rückfluß und arbeitet, wie im Beispiel 1 angegeben, auf. Man erhält 180 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 147–149°C. Das entspricht einer Ausbeute von 87% d. Th.

Beispiel 3

Darstellung von (2-tert.-Butyl-4-tert.-pentyloxy)essigsäure

In einem Rührgefäß gemäß Beispiel 1 werden 220 g (1 mol) 2-tert.-Butyl-4-tert.-pentyloxyphenol, 44 g (1,1 mol) Natriumhydroxid und 1,2 l Benzen unter Rückfluß gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das erhaltene Gemisch wird auf 100°C abgekühlt und unter Rühren mit 130,9 g (1,1 mol) Natriumsalz der Chloressigsäure versetzt. Man fügt 16 g (0,04 mol) Methyltrioctylammoniumchlorid zu und erhitzt weitere 4 Stunden unter Rückfluß. Der entstehende Kristallbrei wird scharf abgesaugt und das Filtrat kann erneut eingesetzt werden. Die abgesaugte Kristallmasse wird in Wasser eingerührt und mit verdünnter HCl angesäuert. Die ausgefallenen Kristalle ergeben nach dem Umkristallisieren aus n-Pentan 216 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 144–148°C. Das entspricht einer Ausbeute von 78% d. Th.

Beispiel 4

Darstellung von (3-Pentadecylphenoxy)essigsäure

In einem Rührgefäß gemäß Beispiel 1 werden 268 g (1 mol) 3-Pentadecylphenol, 40 g (1 mol) Natriumhydroxid und 1,2 l Toluol unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das erhaltene Gemisch wird auf 100°C abgekühlt und mit 130,9 g (1,1 mol) Natriumsalz der Chloressigsäure versetzt. Man fügt 12,8 g (0,05 mol) 1,4,7,10,13,16-Hexaoxo-cyclooctadecan (auch als 18-Krone-6 bezeichnet) als Katalysator zu, erhitzt 1,5 Stunden auf 110°C und arbeitet, wie im Beispiel 1 angegeben, auf. Man erhält 286 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 101–103°C. Das entspricht einer Ausbeute von 88% d. Th.

Beispiel 5

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

In einem Rührgefäß gemäß Beispiel 1 werden 164 g (1 mol) 4-tert.-Pentylphenol, 61,1 g (1,1 mol) Kaliumhydroxid und 1 l Toluol unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das erhaltene Gemisch wird auf 95°C abgekühlt und unter Rühren mit 158,4 g (1,1 mol) Natriumsalz der γ -Chlorbuttersäure versetzt. Man fügt 10 g (0,03 mol) Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid als Katalysator zu und kocht 2,5 Stunden unter Rückfluß. Man arbeitet, wie im Beispiel 1 angegeben, auf und erhält 197 g cremefarbene Kristalle vom Schmelzpunkt 45–48°C. Das entspricht einer Ausbeute von 79% d. Th.

Beispiel 6

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

In einem Rührgefäß gemäß Beispiel 1 werden 220 g (1 mol) 4-tert.-Nonylphenol, 44 g (1,1 mol) Natriumhydroxid und 0,8 l Toluol unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das erhaltene Gemisch wird auf 105°C abgekühlt und mit 158,4 g (1,1 mol) Natriumsalz der γ -Chlorbuttersäure unter Rühren versetzt. Man fügt 6,8 g (0,02 mol) Tetrabutyl-phosphoniumbromid als Katalysator zu und erhitzt 2,5 Stunden unter Rückfluß. Man arbeitet, wie im Beispiel 1 angegeben, auf und erhält ein hochviskoses hellgelbes Öl, welches zwischen 200–210°C bei einem Druck von 133 Pa siedet. Die Ausbeute beträgt 223 g. Das entspricht 73% d. Th.

Beispiel 7

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

In einem Rührgefäß gemäß Beispiel 1 werden 178 g (1 mol) 4-tert.-Hexylphenol, 44 g (1,1 mol) Natriumhydroxid und 0,9 l Toluol unter Rückfluß gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Das erhaltene Gemisch wird auf 105°C abgekühlt und mit 210 g (1,1 mol) α -Brompropionsäure-kaliumsalz und mit 0,26 g (0,001 mol) Tetrabutyl-ammoniumhydroxid versetzt. Man erhitzt eine Stunde unter Rückfluß und arbeitet, wie im Beispiel 1 angegeben, auf. Man erhält 228 g farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 52–54°C. Das entspricht einer Ausbeute von 91% d. Th.

Beispiel 8

Darstellung von α -(2,4-Di-tert.-pentyloxy)buttersäure

In einem Rührgefäß gemäß Beispiel 1 werden 234 g (1 mol) 2,4-Di-tert.-pentyloxyphenol, 61,1 g (1,1 mol) Kaliumhydroxid und 1,1 l Toluol unter Rückfluß bis zur völligen Wasserabscheidung erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 85°C werden 207,9 g (1,1 mol) α -Brombuttersäure-natriumsalz und 11,4 g (0,05 mol) Triethylbenzylammoniumchlorid unter Rühren zugefügt und die Mischung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man 373 g wachsartige farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 76–78°C. Die Ausbeute beträgt 93% d. Th.