



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 49/82

Zgłoszono: 13.03.1970 (P. 139386)

Pierwszeństwo: 14.03.1969 Węgierska
Republika
Ludowa

Int. Cl² C07C 49/82

Zgłoszenie ogłoszono: 31.10.1972

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1976

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tibor Wein, György Ocskay, Ferenc Vargálvi, László Knapp, István Kovács, István Dobó, Bertalan Zieger

Uprawniony z patentu: Borsodi Vegyi Kombinat, Kazincbarcika (Węgry)

Sposób wytwarzania 2,4-dwuhydroksybenzofenonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2,4-dwuhydroksybenzofenonu przez reakcję rezorcyny z chlorkiem benzylidynu.

2,4-dwuhydroksybenzofenon stosuje się przede wszystkim w przemyśle tworzyw sztucznych, a także w coraz większym stopniu w innych dziedzinach, jako tak zwany absorber ultrafioletu. Poza tym służy on jako substancja wyjściowa do wytwarzania wielu związków, głównie absorberów ultrafioletu. Jest więc zrozumiałe, że równolegle ze znacznym wzrostem produkcji tworzyw sztucznych zwiększa się również zainteresowanie tym związkiem.

2,4-Dwuhydroksybenzofenon został wytworzony po raz pierwszy jeszcze w końcu ubiegłego stulecia. Jeden z pozornie najprostszych sposobów syntezy tego związku został opublikowany przez A. Komarowskiego i St. Kostaneckiego (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 27, 1997 (1890). Chlorek benzylidynu poddawano w środowisku wodnym reakcji z rezorcyną, przy czym obok licznych barwnych i innych produktów ubocznych uzyskuje się także 2,4-dwuhydroksybenzofenon. Już autorzy ci stwierdzili, że związek ten według opisanego przez nich sposobu można uzyskać tylko z niską wydajnością i że oczyszczanie surowego produktu jest bardzo uciążliwe. Nieco później Pfeiffer uzyskał 2,4-dwuhydroksybenzofenon z tych samych substancji wyjściowych w środowisku alkoholowym (Annalen 398, 165 (1913)). W reakcji tej powstaje jednak w dużych ilościach benzoesan etylu, którego

2

oddzielenie od 2,4-dwuhydroksybenzofenonu jest nadzwyczaj trudne. Wskutek powstawania benzoesanu etylu wydajność jest bardzo mała.

Znane są jeszcze inne sposoby wytwarzania 2,4-dwuhydroksybenzofenonu, wszystkie one są jednak skomplikowane, kosztowne i pracochłonne, gdyż albo stosuje się jako substancje wyjściowe trudno dostępne związki, na przykład chlorek benzolu lub benzonitryl, albo przeprowadza się reakcję w środowisku całkowicie bezwodnym oraz stosuje się katalizatory trudne do przerobu i dające się tylko w bardzo uciążliwy sposób usuwać z mieszaniny reakcyjnej, jak na przykład chlorek cynku, fluorek boru, pięciotlenek fosforu, kwas fosforowy, trójchlorek fosforu, chlorek glinu, czterochlorek cyny itd.

Stwierdzono, że w reakcji chloru benzylidynu z rezorcyną uzyskuje się 2,4-dwuhydroksybenzofenon o czystości wystarczającej do większości celów praktycznych z wydajnością wynoszącą 91—98% w stosunku do wydajności teoretycznej, jeżeli reakcję prowadzi się w temperaturze 50—120°C, korzystnie 95—105°C, w środowisku wodnego roztworu kwasu octowego, który zawiera ilość wody, co najmniej wystarczającą do reakcji według obliczeń stechiometrycznych, a korzystnie składa się z 30—50% kwasu octowego i 70—50% wody. W przeciwieństwie do obserwacji praktycznych, z których wynika, że 2,4-dwuhydroksybenzofenon można uzyskać z chlorku benzylidynu i rezorcyny zarówno w czystej wodzie, jak też w czystym kwasie octo-

wym tylko z małą wydajnością oraz w postaci zanieczyszczonej licznymi, najczęściej silnie zabarwionymi produktami ubocznymi, w sposobie według wynalazku, to znaczy w kwasie octowym zawierającym określoną ilość wody, reakcje uboczne zachodzą w znikomym stopniu. Sposób według wynalazku jest bardzo korzystny nie tylko ze względu na swoje zalety techniczne, lecz także z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż substancje wyjściowe są tanie i łatwo dostępne, wydajność jest duża, a stosowany jako środowisko reakcji kwas octowy można po nieskomplikowanej regeneracji stosować ponownie dowolną ilość razy.

Wykonanie sposobu według wynalazku wyjaśniono bliżej w poniższych przykładach.

Przykład I. W reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, mieszkadło i termometr umieszcza się 18,75 kg wody, 12,50 kg kwasu octowego i 3,50 kg rezorcyny. Reaktor zamyka się, jego zawartość ogrzewa się mieszając do temperatury 50°C. Następnie wprowadza się do reaktora mieszając w ciągu 3 godzin 10,3 kg chlorku benzylidynu. W ciągu tego czasu utrzymuje się temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach 90—95°C przez ogrzewanie, a w razie potrzeby — przez chłodzenie. Opary kwasu solnego, które powstają podczas reakcji i ulatniają się z mieszaniny reakcyjnej, odprowadza się. Po zakończeniu dodawania chlorku benzylidynu temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 100—105°C i ogrzewa się mieszaninę reakcyjną w ciągu dalszych 30 minut w tej temperaturze. Następnie chłodzi się do temperatury 10—15°C, wytrącający się krystaliczny 2,4-dwuhydroksybenzofenon zbiera się na filtrze, przemywa wodą do usunięcia kwasu i suszy. Wydajność wynosi 9,70 kg, czyli 91% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że do reaktora wprowadza się następujące ilości substancji: 26,00 kg wody, 115 kg kwasu octowego, 5,50 kg rezorcyny i 10,3 kg chlorku benzylidynu. Wydajność wynosi 9,70 kg czyli 91% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że do reaktora wprowadza się następujące ilości substancji: 15,00 kg wody, 10,00 kg kwasu octowego, 5,50 kg rezorcyny i 10,30 kg chlorku benzylidynu. Wydajność wynosi 10,50 kg, czyli 98% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że do reaktora wprowadza się następujące ilości substancji: 12,50 kg wody, 12,50 kg kwasu octowego, 5,50 kg rezorcyny i 12,30 kg chlorku benzylidynu. Wydajność wynosi 10,25 kg, czyli 95% wydajności teoretycznej.

Jakość produktów uzyskiwanych według powyższych przykładów jest wystarczająca do większości zastosowań praktycznych. W razie potrzeby można te produkty oczyścić znanymi sposobami. Ich temperatura topnienia wynosi 144—145°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2,4-dwuhydroksybenzofenu przez reakcję rezorcyny z chlorkiem benzylidynu, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 70—120°C, korzystnie 95—105°C, w mieszaninie kwasu octowego i wody, przy czym mieszanina ta zawiera co najmniej niezbędną do reakcji obliczoną ilość wody i składa się korzystnie z 30—50% kwasu octowego i 50—70% wody.

Cena 10 zł