

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 101981

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

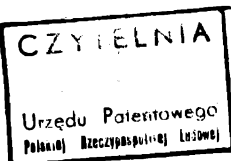
Zgłoszono: 20.12.75 (P. 185849)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1979

**Int. Cl.²
C07C 49/82**



Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Michał Juskowiak, Maria Judejko,
Maciej Raciborski

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska,
Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania pochodnych 2-hydroksyfenyloalkiloketonów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokocząsteczkowych pochodnych 2-hydroksyfenyloalkiloketonów o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₁ oznaczają reszty nasyconych węglowodorów alifatycznych o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, przy czym sumaryczna ilość węgla zawarta w obu resztach R i R₁ jest większa od 11.

Związki o ogólnym wzorze 1 są substancjami znanymi, które znalazły zastosowanie do preparowania mieszanin kompleksujących jony metali nieżelaznych w hydrometalurgii ekstrakcyjnej. Oksymy tych związków tworzą z kationami Cu²⁺, Ni²⁺, Co³⁺, Mo⁶⁺, V⁵⁺ oraz Ru⁺ kompleksy, które rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych i w postaci tego roztworu są oddzielane od innych kationów.

2-hydroksyfenyloalkiloketony otrzymuje się dotychczas z estrów fenylowych kwasów karboksylowych przez poddanie ich przegrupowaniu Friesa. Dla otrzymania estru fenylowego kwasu karboksylowego, fenol lub żądaną jego pochodną alkilową estryfikuje się kwasem karboksylowym stosując jako czynniki kondensujące tlenochlorek fosforu lub chlorek tionylu. Takie same estry można otrzymać bezpośrednio z pochodnej fenolu i chlorku kwasowego. Można tą drogą otrzymać ester fenylowy kwasu karboksylowego, ewentualnie podstawiony grupą alkilową w położeniu 2, 3 lub 4. Tak otrzymany ester poddaje się następnie reakcji przegrupowania Friesa, na skutek której powstaje hydroksyfenyloalkiloketon. Dla otrzymania 2-hydroksyfenyloalkiloketonu należy jako katalizatorów przegrupowania stosować drogie substancje, takie jak czterochlorek tytanu (N.M.Culimane, B.F.R.Edwards, J.Chem.Soc., 1957, 3016).

Do przegrupowania Friesa stosuje się wprowadzić jako katalizatory również tańsze od czterochlorku tytanu substancje takie jak AlBr₃, BF₃, BCl₃, SnCl₄, ZnCl₂, w tym jednak przypadku uzyskuje się mieszaninę 2- i 4-hydroksyfenyloalkiloketonów, przy czym podczas przegrupowania istnieje obawa odszczepienia od pierścienia fenylowego związanego z nim podstawnika alkilowego (OLAH, „Friedel-Crafts and Related Reactions” T.1, str. 36-38, Interscience Publishers, New York 1963). Zarówno wyżej opisany proces estryfikacji, jak i przegrupowania Friesa przy zastosowaniu dotychczas znanych metod jest trudne do zrealizowania w przemyśle, w przypadku gdy żądanymi produktami końcowymi są pochodne 2-hydroksyfenyloalkiloketonów o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

W sposobie według wynalazku zarówno estryfikację pochodnej fenolowej, jak i przegrupowania Friesa estru fenylowego prowadzi się jednocześnie w procesie jednooperacyjnym, przy czym dla obydwu tych reakcji katalizatorem jest chlorek glinu. Korzystne jest przy tym, gdy reakcję estryfikacji i przegrupowania Friesa prowadzi się bez użycia rozpuszczalnika.

Okazało się nieoczekiwanie, że w tym przypadku mimo stosowania zarówno kondensacji, jak i przegrupowania Friesa taniego chlorku glinu, można uzyskać z dużą wydajnością 2-hydroksyfenyloalkiloketony.

Najkorzystniejszym zakresem temperatur dla tych reakcji jest 150–250°C. Stosując sposób według wynalazku można uniknąć koniecznych dotąd operacji technologicznych. Nie potrzeba oczyszczać uzyskanego estru przed poddaniem go przegrupowaniu Friesa. W szczególności unika się stosowanego w dotychczasowych metodach usuwania nadmiaru szkodliwych dla zdrowia chlorku tionylu i tlenochlorku fosforu, jak również produktów ich hydrolizy, w przypadku gdy są one stosowane w reakcji estryfikacji. Ponadto stwierdzono, że w sposobie według wynalazku nie następuje odszczepienie podstawników alkilowych z pierścienia fenyloвого nawet w przypadku, gdy znajdują się one w położeniu para i nie są podstawnikami trzeciorzędowymi.

W niżej podanych przykładach objaśniono sposób prowadzenia wynalazku.

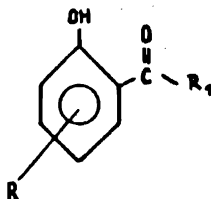
P r z y k ł a d. W kolbie trójzszyjnej o pojemności 500 cm³ zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszczono 100 g kwasu laurynowego, 85 g bezwodnego chlorku glinowego. Przy intensywnym mieszaniu i ogrzewaniu na łaźni olejowej o temperaturze 180°C wkraplano powoli do kolby 54 g m-krezolu. Kolbę ogrzewano przez 3 godziny, przy ciągłym mieszaniu, a następnie dodano 135 g bezwodnego chlorku glinowego i kontynuowano ogrzewanie przez 2 godziny, nie przerywając mieszania. Mieszaninę porealacyjną rozłożono, dodając do kolby mieszaninę lodu i rozcieńczonego kwasu solnego, przy czym jednocześnie chłodzono kolbę z zewnątrz. Warstwę organiczną oddzielono i po osuszeniu destylowano pod ciśnieniem 3 mm Hg, zbierając frakcję wrzącą w zakresie temperatur 190–200°C. Produkt zawierał poniżej 5% zanieczyszczeń. Wydajność wynosiła 70% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych 2-hydroksyfenyloalkiloketonów o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₁ oznaczają reszty nasyconych węglowodorów alifatycznych o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, o sumarycznej ilości węgla większej niż 11, przez estryfikację fenoli podstawionych grupą alkilową z alifatycznymi kwasami karboksylowymi i poddanie powstałych estrów przegrupowaniu Friesa w obecności chlorku glinowego jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że estryfikację ewentualnie podstawionych fenoli z alifatycznymi kwasami karboksylowymi oraz przegrupowanie Friesa prowadzi się jednocześnie w procesie jednooperacyjnym wobec chlorku glinu jako katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że estryfikację i przegrupowanie Friesa prowadzi się w temperaturze 150–250°C.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, z n a m i e n n y t y m, że estryfikację i przegrupowanie Friesa prowadzi się w środowisku samych reagentów.



wzór 1