

Warszawa, 2 grudnia 1933 r.

C07c 65/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18858.

Kl. 12 q, 29/01.

Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft
(Radebeul-Dresden, Niemcy).

Sposób jednoczesnego wytwarzania kwasów fenolokarbonowych i fenoli z chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych.

Zgłoszono 18 lipca 1932 r.

Udzielono 26 sierpnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 17 lipca 1931 r. (Niemcy).

Znane jest wytwarzanie fenoli przez oddziaływanie środkami alkalicznymi na odpowiednie chlorowcopochodne węglowodory. Ze względu na silne związanie chlorowca prowadzi się reakcję przeważnie przy wyższych temperaturach i ciśnieniach. Stosowano również już do zmydiania węglany. Przebieg reakcji ułatwia, jak to również było opisane, dodatek katalizatorów, zwłaszcza miedzi i jej związków (porównaj Meyer i Bergius, tom 47 (1917) str. 3155 i następne).

Wzmiankowany wyżej proces stosowano dotąd tylko do otrzymywania fenoli, zaś powstające mieszaniny reakcyjne przera-

biano tylko, mając na względzie otrzymanie fenoli.

Natomiast przedmiotem niniejszego zgłoszenia jest otrzymywanie kwasów fenolokarbonowych obok fenolu.

Jednakże szczegółowe badania wykazały, że stosując węglany jako środek zmydlający, można otrzymać obok fenoli dość znaczne ilości kwasów fenolokarbonowych, które można oddzielić zwykłymi metodami, np. na podstawie różnej ich lotności, różnej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach, różnej kwasowości i t. d.

Oprócz tego znaleziono, że można podnieść wydajność kwasów fenolokarbono-

wych, przeprowadzając zmydlanie sodą w obecności dwutlenku węgla, który może być doprowadzony w dowolnym stadium procesu zmydlania. Zamiast sody można stosować fosforan albo boran sodowy, przy czym jednocześnie trzeba dodawać dwutlenek węgla bądź zapomocą wtłaczania wolnego kwasu węglowego, bądź też przez dodatek dwuwęglanów lub węglanów łatwo oddających kwas węglowy. Zgodnie z niniejszym wynalazkiem można również uskutecznić zmydlanie aromatycznych chlorowco-węglowodorów, np. zapomocą mieszanin fosforanu sodowego i dwuwęglanu sodowego albo boranu sodowego oraz węglanu metalu.

Wiadomo (patrz Zeitschrift für Chemie von Hübner, Beilstein und Fittig, rocznik 1865, str. 580), że z fenolu i kwaśnego węglanu potasowego otrzymuje się powoli i w niewielkich ilościach kwas salicylowy, jeśli ogrzewać mieszaninę w obecności wody w zatopionej rurze szklanej przez kilka dni do 160°C. Wiadomo również, że kwas salicylowy również w obecności wodorotlenku potasowca przy ogrzewaniu wodnego roztworu do wyższych temperatur rozpada się na fenol i dwutlenek węgla, względnie węglan. Jest więc tem bardziej niespodziewane, że w opisanym procesie w ciągu znacznie krótszego czasu i ze znacznie większą wydajnością można wytworzyć kwasy fenolokarbonowe, wobec czego można technicznie powiązać ze sobą wytwarzanie fenoli z wytwarzaniem odpowiednich kwasów fenolokarbonowych, czego nie można było przewidzieć na podstawie dotychczasowych wiadomości.

Przykład I. 225 g chlorobenzenu ogrzewa się w wodnym roztworze 720 g fosforanu dwusodowego z dodatkiem 0,5 g proszku miedziowego przez jedną godzinę do temperatury około 330°C, stale mieszając, przy czem wtłacza się tyle dwutlenku węgla, aby ciśnienie wynosiło około 150 atm. Chlorobenzen ulega prawie ilości-

wemu przekształceniu, przy czem obok fenolu i tlenku dwufenylu otrzymuje się około 30 g mieszaniny kwasu salicylowego i kwasu para-oksybenzoesowego.

Przykład II. 225 g chlorobenzenu ogrzewa się do temperatury około 320°C z wodnym roztworem 380 g boranu i 168 g dwuwęglanu z dodatkiem 0,5 g mialko rozdrobnionej miedzi metalicznej, przy czem ciśnienie osiąga ne wynosi 160 atm. Obok fenolu i tlenku dwufenylu otrzymuje się 50 g kwasów fenolokarbonowych.

Przykład III. 415 g α -bromonaftalenu ogrzanego do około 300°C pod ciśnieniem 150 atm z wodnym roztworem 325 g sody daje oprócz α -naftolu i eteru α -naftyłowego 40 g mieszaniny kwasów α -naftolokarbonowych o punkcie topliwości 188 — 192°C.

Przykład IV. 450 g chlorobenzenu ogrzewa się, mieszając, przez $\frac{1}{2}$ godziny do 315°C z wodnym roztworem 750 g sody z dodatkiem 0,5 g proszku miedziowego, przy czem wtłacza się tyle dwutlenku węgla, aby ciśnienie wynosiło 150 — 160 atm. Obok 230 g fenolu i 68 g tlenku dwufenylu otrzymuje się około 70 g mieszaniny kwasu salicylowego z małą ilością kwasu para-oksybenzoesowego.

Przy ruchu ciągłym można pracować w sposób następujący ze względu na trudną rozpuszczalność sody.

Mieszaninę, zawierającą na jeden litr chlorobenzenu 3,5 litra 24%-owego roztworu węglanu potasowego i 0,1 g miedzi, przetłacza się pod ciśnieniem 300 atm przez wąskie rury, np. przez wąską węzownicę rurową ogrzaną do temperatury 350 — 360°C. Z oleistej warstwy mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się, np. przez destylację, około 65% fenolu; z warstwy wodnistej, którą można ewentualnie uwolnić jeszcze przez ekstrakcję od fenolu, otrzymuje się przez zakwaszenie około 15% mieszaniny kwasu salicylowego i kwasu para-oksybenzoesowego.

Przykład V. 325 g β -chloronaftalenu ogrzanego do 310°C pod ciśnieniem 160 atm z wodnym roztworem 370 g dwuwęglanu, dają oprócz β -naftolu i odpowiedniego eteru naftyłowego 45 g mieszaniny kwasów β -naftolokarbonowych o punkcie topliwości 196 — 200°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób jednoczesnego wytwarzania kwasów fenolokarbonowych i fenoli z chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych, znamieny tem, że chlorowcopochodne węglowodorów traktuje się pod zwiększonym ciśnieniem i przy wyższych temperaturach środkami zasadowymi w o-

becności dwutlenku węgla względnie substancyj oddających dwutlenek węgla, ewentualnie w obecności katalizatorów, np. miedzi i związków miedzi, przyczem utworzone kwasy fenolokarbonowe i fenole oddzielają się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że węglany lub dwuwęglany potasowców lub wapniowców stosuje się jako środki zasadowe, a zarazem oddające dwutlenek węgla.

Chemische Fabrik von Heyden
Aktiengesellschaft.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.