



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.03.72 (P. 154417)

Pierwszeństwo: 31.03.71 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.73

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP C07c 47/56

Int. Cl.² C07C 47/56

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcą wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Haarmann und Reimer GmbH, Holzminden
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania aromatycznych hydroksyaldehydów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aromatycznych hydroksyaldehydów.

Stwierdzono, że aromatyczne hydroksyaldehydy można wytworzyć z kwasów hydroksyaryloglikolowych w środowisku wodnokwasowym przy zastosowaniu środków utleniających.

Wiadomo już (Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie” tom VII, strony 312—313 i niemieckie opisy patentowe 617763 i 621567), że aromatyczne hydroksyaldehydy otrzymuje się przez utlenianie i dekarboksylację kwasów hydroksyaryloglikolowych, poddając reakcji kwasy hydroksyaryloglikolowe ze środkami utleniającymi w środowisku obojętnym lub alkalicznym.

Sposób według wynalazku różni się tym od znanego sposobu, że utlenianie kwasów hydroksyaryloglikolowych prowadzi się w kwaśnym środowisku wodnym przy wartości pH poniżej 5.

Sposobem według wynalazku aromatyczne hydroksyaldehydy otrzymuje się prościej i ze znacznie większymi wydajnościami niż w znanym sposobie utleniania w środowiskach alkalicznych, ponieważ przy utlenianiu w środowiskach alkalicznych powstaje osad wodorotlenku metalu, który utrudnia przeróbkę końcową mieszaniny reakcyjnej i obniża wydajność aldehydu.

Stwierdzenie, że utlenianie kwasów hydroksyaryloglikolowych można prowadzić w kwaśnym środowisku jest niespodziewane, ponieważ wiadomo, że wolne kwasy hydroksyaryloglikolowe,

2

gdyż takie występują w środowisku kwaśnym, są nietrwałe. Znana nietrwałość wolnych kwasów hydroksyaryloglikolowych zmuszała do prowadzenia utleniania w znanych sposobach tylko w środowiskach alkalicznych, w których to kwasy występują w postaci ich soli.

Stosowane w sposobie według wynalazku aromatyczne kwasy glikolowe mogą posiadać grupę hydroksylową w rodniku aromatycznym w położeniach 2, 3 lub 4. Mogą też ponadto posiadać kilka grup hydroksylowych i inne podstawniki, takie jak grupy alkoksyłowe, atomy chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu lub grupy alkilowe, zwłaszcza zawierające do 6 atomów węgla. Przykładami takich związków są: kwas 4-hydroksy-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3-metoksy-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3-etoksy-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-2-metoksy-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3,5-dwumetoksy-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-2-chloro-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3-chloro-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3,5-dwuchloro-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3-bromo-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3-metylofenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3,5-dwumetylo-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3,5-dwuetylo-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3,5-dwu- III- rzęd.-butylo-fenyloglikolowy, kwas 3-hydroksy-fenyloglikolowy, kwas 3-hydroksy-4-metoksy-fenyloglikolowy, kwas 3-hydroksy-4-chloro-fenyloglikolowy, kwas 3-hydroksy-4-

-metylo-fenyloglikolowy, kwas 2-hydroksy-fenyloglikolowy, kwas 2-hydroksy-4-metoksyfenyloglikolowy, kwas 2-hydroksy-4-metylo-fenyloglikolowy, kwas 3,4-dwuhydroksy-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-2,3-benzo-fenyloglikolowy, kwas 2-hydroksy-5,6-benzo-fenyloglikolowy lub kwas α -naftyloglikolowy.

Szczególnie korzystnie stosuje się w sposobie według wynalazku kwas 4-hydroksy-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3-metoksyfenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3-etoksy-fenyloglikolowy.

Wymienione związki można na przykład wytworzyć poddając kwas gliksalowy reakcji z odpowiednim fenolem.

Stosowanie aromatycznych kwasów glikolowych w stanie czystym nie jest konieczne, można je w sposobie według wynalazku stosować w takiej postaci, w jakiej otrzymuje się je przy ich wytworzeniu.

Przykładami środków utleniających stosowanych w sposobie według wynalazku są dające się redukować sole metali takie, jak na przykład sole miedziowe, sole rtęciowe, sole żelazowe, sole niklowe, sole kobaltowe, sole chromu (VI), sole ołowiu (IV), sole ceru (IV), sole irydu (IV) i sole palladu (II), jak również halogeniany metali alkalicznych, takie jak na przykład chlorany metali alkalicznych — bromiany metali alkalicznych, jodany metali alkalicznych, a także azotany metali alkalicznych. Korzystnie stosuje się zwłaszcza sole miedziowe, sole rtęciowe, sole żelazowe, sole niklowe, sole kobaltowe lub chlorany metali alkalicznych. Szczególnie korzystnie stosuje się siarczan miedziowy, chlorek miedziowy, octan rtęciowy, chlorek żelazowy, siarczan żelazowy, fosforan niklowy, chlorek kobaltowy, chloran potasowy lub chloran sodowy.

Do reakcji z kwasami hydroksyaryloglikolowymi sposobem według wynalazku, stosuje się środek utleniający w ilości równoważnej lub w nadmiarze, na przykład 5 równoważników, zwłaszcza jednak w ilości równoważnej lub w nadmiarze do 2 równoważników.

Wymienione, dające się redukować sole metali, można oczywiście stosować również w dowolnych mieszaninach. Korzystna jest na przykład mieszanina halogenianów metalu alkalicznego, zwłaszcza chloranu sodowego, z jedną lub kilkoma wymienionymi powyżej solami metali, zwłaszcza z chlorkiem żelazowym lub siarczanem żelazowym, przy czym chloran metalu alkalicznego stosuje się jako główny składnik mieszaniny.

Dające się redukować sole metali można oczywiście również wytworzyć w czasie reakcji „in-situ” w układzie redox, stosując na przykład mieszaninę chloranu sodowego i siarczanu żelazowego.

Szczególnie korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się środki utleniające, których potencjały oksydo-redukcyjne leżą w zakresie od $E_0 = + 0,17$ wolt do $E_0 = + 1,84$ wolt.

Według wynalazku reakcję korzystnie prowadzi się w roztworze wodno-kwasowym katalitycznie, stosując tlen jako środek utleniający. Jako katalizatory stosuje się zwłaszcza pallad lub platynę.

Według wynalazku można również korzystnie dla wymaganego zakresu potencjału zastąpić wymienione chemiczne środki utleniające utlenianiem anodowym przeprowadzając reakcję również w środowisku wodno-kwasowym.

Sposób według wynalazku prowadzi się w kwaśnym środowisku, zwłaszcza przy wartościach pH 0—5, szczególnie korzystnie przy wartościach pH 0,3—3. W zasadzie dodawanie kwasu oddzielnie nie jest konieczne, ponieważ stosowane kwasy hydroksyaryloglikolowe w środowisku wodnym wykazują dostateczną kwasowość własną, a ponadto w toku utleniania w wielu przypadkach uwolniona zostaje dostateczna ilość kwasu, jak na przykład kwasu solnego lub siarkowego. Jeżeli mimo to okaże się to konieczne, można uzyskać odpowiednią wartość pH przez dodatek odpowiedniej ilości kwasu mineralnego, na przykład połowicznie rozcieńczonego kwasu siarkowego.

Kwasy hydroksyaryloglikolowe, rozpuszczalne dobrze w wodzie, można szybko i praktycznie ilościowo utlenić do odpowiednich aromatycznych hydroksyaldehydów za pomocą wymienionych środków utleniających w kwaśnym jednorodnym środowisku wodnym w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, na przykład w temperaturze do 150°C, zwłaszcza w temperaturze 50°C—100°C z odszczepieniem CO₂.

Aldehydy wrażliwe na kwasy lub utlenienie, takie jak wanilina lub etylowanilina, można wydzielić z kwaśnego roztworu utleniającego w obecności rozpuszczalników nie mieszających się z wodą, w których odpowiednie kwasy glikolowe są prawie nierozpuszczalne, takich jak na przykład benzen i toluen i wyodrębnić je z ekstraktów w znany sposób.

Kwaśny roztwór utleniający można zregenerować elektrochemicznie lub przez utlenianie tlenem z powietrza lub innymi odpowiednimi środkami utleniającymi.

Nieoczekiwane nie powstają żadne produkty kondensacji, pomimo prowadzenia reakcji w kwaśnym środowisku.

Związki otrzymywane sposobem według wynalazku mogą na przykład znaleźć zastosowanie jako substancje smakowe lub zapachowe.

Przykład I. 10 g kwasu 4-hydroksy-3-metoksy-fenyloglikolowego (ciężar cząsteczkowy 198) rozpuszcza się w 100 g wody i w temperaturze 75—80°C zadaje w ciągu 20—30 minut 82 g wodnego 20% roztworu FeCl₃, przy czym następuje energiczne wydzielanie CO₂, ustające po dalszych 30 minutach. Reakcja następuje przy wartości pH 2—0,8. Z kwaśnego roztworu utleniającego krystalizuje przy oziębieniu większa część wytworzonego 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehydu. 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd można w pełni wyekstrahować z roztworu utleniającego za pomocą benzenu lub toluenu. Ekstrakt przemywa się niewielką ilością wody, następnie oddestylowuje rozpuszczalnik tak, aby z ługu macierzystego można było wytrącić w postaci krystalicznej 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd za pomocą cykloheksanu lub benzyny lekkiej. Wydajność wy-

5

nosi 7,2 g 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehydu, co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

Analiza: temperatura topnienia: 79°—80°C, według liczby CO i chromatogramu cienkowarstwowego jest to czysty 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd (liczba CO wynika z miareczkowego oznaczania aldehydu według metody oksymowania).

Przykład II. 10 g kwasu 4-hydroksy-3-metoksy-fenyloglikolowego rozpuszcza się w 100 g wody i zadaje w temperaturze 100°C w ciągu 30 minut 86 g wodnego 20% roztworu $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, przy czym następuje mierne wydzielanie CO_2 , ustające po dalszych 2 godzinach w temperaturze 100°C. Reakcja następuje przy wartości pH 1,8—0,8. Kwaśny roztwór utleniający przeobraża się jak opisano w przykładzie I. Wydajność wynosi 6,8 g 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehydu, co stanowi 89% wydajności teoretycznej.

Analiza: temperatura topnienia: 78°—79°C, według liczby CO i chromatogramu cienkowarstwowego jest to produkt czysty.

Przykład III. Utlenianie surowego produktu kondensacji gwajakolu i kwasu glioksalowego.

a) Kwaśny wodny roztwór kwasu 4-hydroksy-3-metoksy-fenyloglikolowego, wytworzonego według przykładu IIIb, ogrzewa się z 2000 ml toluenu do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną 85°C—86°C i zadaje, mieszając, porcjami w ciągu jednej godziny 800 g siarczanu żelazowego, przy czym następuje silne wydzielanie CO_2 i następuje reakcja przy wartości pH 2—0,8. Roztwór toluenowy oddziela się, a pozostałość miesza z porcją świeżego toluenu przez dalszą godzinę w temperaturze 85°C, a następnie rozdziela ponownie obydwie warstwy. Pozostałość podczas trzeciej godziny miesza się dalej bez toluenu w temperaturze 100°C do ustania wydzielania CO_2 , a następnie ekstrahuje wyczerpująco toluenem. Ekstrakty w toluenie przerabia się jak w przykładzie I.

Wydajność wynosi 265 g 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehydu, co stanowi 86% wydajności teoretycznej (w przeliczeniu na przereagowany gwajakol według przykładu IIIb).

Analiza: temperatura topnienia: 77—78°C, stopień czystości według liczby CO i chromatogramu cienkowarstwowego wynosi 97%.

b) Wytwarzanie produktu wyjściowego: 356 g 50% wodnego roztworu kwasu glioksalowego (2,4 mole) zubożają się w temperaturze 15°—25°C za pomocą 1920 g 5% ługu sodowego, następnie dodaje, mieszając, roztwór 372 g gwajakolu (3 mole) w 1200 g 10% ługu sodowego i pozostawia przez 36 godzin w temperaturze 15—25°C. Następnie zakwasza się alkaliczny produkt kondensacji 50% kwasem siarkowym, oziębiając do wartości pH 4—5. Z kwaśnego roztworu ekstrahuje się toluenem 124,5 g nieprzereagowanego gwajakolu.

Przykład IV. 9,3 g kwasu 4-hydroksy-fenyloglikolowego w postaci jednowodzianu (ciężar cząsteczkowy 186) rozpuszcza się w 50 g wody

6

i następnie zadaje w temperaturze 75—80°C w ciągu 20—30 minut 82 g wodnego 20% roztworu FeCl_3 , przy czym następuje energiczne wydzielanie CO_2 , które ustaje po dalszych 30 minutach w temperaturze 100°C i podczas którego następuje reakcja przy wartości pH 2—0,8. Z kwaśnego roztworu utleniającego krystalizuje podczas oziębiania do temperatury 0°C zasadnicza ilość wytworzonego 4-hydroksy-benzaldehydu, którą się odsącza. Z zimnego ługu macierzystego wyodrębnia się resztę 4-hydroksy-benzaldehydu za pomocą kilkakrotnej ekstrakcji benzenem.

Do tak wytworzonego benzenowego roztworu dodaje się zasadniczą partię p-hydroksy-benzaldehydu, odparowuje większą ilość benzenu i czysty 4-hydroksy-benzaldehyd wytrąca w postaci krystalicznej benzyną lekką lub cykloheksanem. Wydajność wynosi 5,2 g 4-hydroksy-benzaldehydu, co stanowi 85% wydajności teoretycznej. Analiza: temperatura topnienia: 115—116°C, według liczby CO stopień czystości wynosi 100%, według chromatogramu cienkowarstwowego bez zanieczyszczeń.

Przykład V. Utlenianie surowego produktu kondensacji fenolu i kwasu glioksalowego.

a) Kwaśny wodny roztwór kwasu 4-hydroksy-fenyloglikolowego, wytworzonego według przykładu Vb, zadaje się w temperaturze 75—80°C porcjami mieszając, 800 g siarczanu żelazowego w ciągu jednej godziny, przy czym następuje energiczne wydzielanie CO_2 , ustające w temperaturze 100°C po następnej godzinie i podczas którego przebiega reakcja przy wartości pH 2—0,8. Z kwaśnego roztworu utleniającego wytwarza się, jak w przykładzie IV, p-hydroksy-benzaldehyd.

Ponieważ surowy produkt kondensacji z kwasem glioksalowym zawiera obok kwasu 4-hydroksy-fenyloglikolowego również niewielką ilość kwasu 2-hydroksy-fenyloglikolowego, powstaje podczas utleniania również niewielka ilość aldehydu salicylowego, który po wytrąceniu 4-hydroksy-benzaldehydu, jak w przykładzie IV, pozostaje w ługu macierzystym.

Wydajność wynosi 197 g 4-hydroksy-benzaldehydu, co stanowi 81% wydajności teoretycznej.

17 g mieszaniny 20% 4-hydroksy-benzaldehydu i 80% aldehydu salicylowego = 7% wydajności teoretycznej (w przeliczeniu na przereagowany fenol według przykładu Vb).

b) Wytwarzanie produktu wyjściowego: 336 g 53% wodnego roztworu kwasu glioksalowego (2,4 mole) zubożają się w temperaturze 15°—25°C za pomocą 1920 g 5% ługu sodowego. Następnie zadaje, mieszając roztworem 282 g fenolu (3 mole) w 1200 g 10% ługu sodowego i pozostawia przez 36 godzin w temperaturze 15—25°C. Następnie zakwasza się alkaliczny roztwór pokondensacyjny 50% kwasem siarkowym, oziębiając, do wartości pH 4—5. Z kwaśnego roztworu ekstrahuje się benzenem 95 g nieprzereagowanego fenolu.

Przykład VI. 11,5 g kwasu 4-hydroksy-3-etoksy-fenyloglikolowego w postaci jednowodzia-

nu (ciężar cząsteczkowy 230) rozpuszcza się w 100 ml wody. Kwaśny roztwór (pH 2) pokrywa się 100 ml toluenu i ogrzewa mieszaninę do temperatury 75—80°C. W tej temperaturze, dodaje się, mieszając, w ciągu 20 minut, 56,7 g 30% roztworu FeCl₃, przy czym następuje energiczne wydzielanie CO₂. Następnie ogrzewa się mieszaninę do wrzenia pod chłodnicą zwrotną jeszcze przez 20 minut (temperatura 85—86°C). Po oddzieleniu warstwy toluenowej, ogrzewa się pozostający roztwór wodny do wrzenia, przy czym w ciągu 10 minut wydziela się pozostała ilość CO₂.

Po zakończeniu utleniania, ekstrahuje się zawierający kwas solny roztwór utleniający o wartości pH 1, wyczerpująco toluenem. Połączone roztwory toluenowe przemywa się niewielką ilością wody, następnie sączy i oddestylowuje rozpuszczalnik w takim stopniu, aby z ługu macierzystego można było wytrącić w postaci krystalicznej 4-hydroksy-3-etoksy-benzaldehyd za pomocą cykloheksanu lub benzyny lekkiej. Wydajność wynosi 7,7 g co stanowi 95% wydajności teoretycznej.

Analiza: temperatura topnienia 75—76°C, według liczby CO i chromatogramu cienkowsarstwowego jest to praktycznie czysty 4-hydroksy-3-etoksy-benzaldehyd.

Przykład VII. 10 g kwasu 4-hydroksy-3-metoksy-fenyloglikolowego (ciężar cząsteczkowy 198) rozpuszcza się w 100 g wody. Wodny kwaśny roztwór (pH 2) pokrywa się 100 ml toluenu i mieszając, ogrzewa do temperatury 75—85°C, Poczynając od temperatury 75°C dodaje się roztwór 0,5 g FeCl₃ w 1 g wody, następnie dodaje się w ciągu 10 minut roztwór 2,1 g KClO₃ w 38 g wody, przy czym rozpoczyna się energiczne wydzielanie CO₂, ustające w temperaturze 85°C po 30 minutach. Wartość pH roztworu utleniającego wynosi po zakończonym utlenianiu około 1. Po oddzieleniu ekstraktu w toluenie ogrzewa się wodny roztwór utleniający do temperatury 95—100°C do zakończenia wydzielania CO₂, co następuje po 20—30 minutach.

Z kwaśnego roztworu utleniającego krystalizuje całkowicie podczas oziębiania zasadnicza ilość wytworzonego 4-hydroksy-3-metoksy-benzaldehydu, 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd można z roztworu utleniającego wyekstrahować benzenem lub toluenem całkowicie. Ekstrakt przemywa się niewielką ilością wody, następnie oddestylowuje rozpuszczalnik w takim stopniu, aby z ługu macierzystego można było wytrącić w postaci krystalicznej 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd za pomocą cykloheksanu.

Wydajność wynosi 5,3 g krystalicznego 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehydu, 1,9 g pozostałości zawiera dalszą ilość 1,4 g 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehydu. Wydajność całkowita: 6,7 g = 87% wydajności teoretycznej.

Przykład VIII. a) 11,5 g kwasu 4-hydroksy-3-etoksy-fenyloglikolowego w postaci jednowodzianu (ciężar cząsteczkowy 230) rozpuszcza się

w 100 g wody. Wodny kwaśny roztwór o wartości pH = 2 pokrywa się 100 ml toluenu i mieszając, ogrzewa do temperatury 75—85°C, poczynając od temperatury 75°C dodaje się roztwór 0,5 g FeCl₃ w 1 g wody, następnie dodaje się w ciągu 10 minut roztwór 1,82 g NaClO₃ w 35 g wody, przy czym rozpoczyna się energiczne wydzielanie CO₂, ustające po 35 minutach w temperaturze 85°C.

Wartość pH roztworu utleniającego wynosi po zakończeniu utleniania około 1. Po oddzieleniu ekstraktu w toluenie, ogrzewa się wodny roztwór utleniający do temperatury 95—100°C do ustania wydzielania CO₂, co następuje po upływie 30 minut. Ekstrakcję roztworu utleniającego i przeróbkę ekstraktu prowadzi się według przykładu VI. Wydajność wynosi 7,4 g 4-hydroksy-3-etoksy-benzaldehydu, co stanowi 90% wydajności teoretycznej.

Analiza: temperatura topnienia: 75°C, według wyników miareczkowania i chromatogramu cienkowsarstwowego jest to praktycznie czysty 4-hydroksy-3-etoksy-benzaldehyd.

b) Taki sam wynik osiąga się, stosując zamiast chlorku żelazowego równoważną ilość siarczanu żelazowego.

Przykład IX. Utlenianie surowego produktu kondensacji gwajakolu i kwasu glioksalowego.

a) Kwaśny wodny roztwór kwasu 4-hydroksy-3-metoksyfenylo-glikolowego, wytworzonego według przykładu IXb, zakwasza się do wartości pH 0,8—0,9 za pomocą 37,5 g 60% kwasu siarkowego, ogrzewa z 931 ml toluenu do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną 85°C—86°C i zadaje, mieszając, w ciągu jednej godziny, mieszaninę 66 g z 10% roztworu siarczanu żelazowego i 372 g 5% roztworu chloranu sodowego, przy czym następuje energiczne wydzielanie CO₂. Wartość pH roztworu utleniającego po zakończeniu utleniania wynosi około 1. Oddziela się roztwór toluenowy i pozostałość miesza ze świeżym toluenem, miesza przez dalszą godzinę w temperaturze 85°C i ponownie rozdziela obydwie fazy. Następnie, w trzeciej godzinie, pozostałość bez toluenu miesza się jeszcze w temperaturze 100°C do ustania wydzielania CO₂ i następnie ekstrahuje wyczerpująco toluenem. Ekstrakty toluenowe przerabia się jak w przykładzie I. Wydajność wynosi 47,5 g kwasu 4-hydroksy-3-metoksyfenyloglikolowego, co stanowi 95% wydajności teoretycznej (w przeliczeniu na przereagowany gwajakol według przykładu IXb).

Analiza: temperatura topnienia: 77—78°C, stopień czystości według liczby CO i chromatogramu cienkowsarstwowego wynosi około 95%.

b) Wytwarzanie produktu wyjściowego: 50 g 50% wodnego roztworu kwasu glioksalowego (0,34 mola) zobojętnia się w temperaturze 15—25°C 225 g 7% ługu sodowego, następnie miesza z roztworem 63 g gwajakolu (0,46 mola) w 319 g 7% ługu sodowego, mieszając i pozostawia przez 36 godzin w temperaturze 15—25°C. Następnie doprowadza się alkaliczną mieszaninę reakcyjną za pomocą 75 g 60% kwasu siarkowego do war-

tości pH około 3. Z kwaśnego roztworu ekstrahuje się za pomocą toluenu 21 g nieprzereagowanego gwajakolu.

c) Podobne wyniki osiąga się, stosując jako środek utleniający zamiast roztworu siarczanu żelazowego, roztwór siarczanu kobaltowego lub roztwór siarczanu niklawego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aromatycznych hydroksyaldehydów drogą jednoczesnego utleniania i dekarboksylacji kwasów hydroksyaryloglikolowych, **znamienny tym**, że kwasy hydroksyaryloglikolowe poddaje się reakcji w wodno-kwasowym środowisku ze środkami utleniającymi przy wartości pH poniżej 5.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w zakresie pH 0,3—3.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwasy hydroksyaryloglikolowe, zawierające grupy hydroksylowe w położeniach 2-, 3- lub 4- rodnika aromatycznego i ewentualnie podstawione dalszymi grupami hydroksylowymi oraz grupami alkoksylowymi o 1—6 atomach C

i atomami chlorowca lub grupami alkilowymi o 1—6 atomach C.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako kwasy hydroksy-aryloglikolowe stosuje się kwas 4-hydroksy-fenyloglikolowy, kwas 4-hydroksy-3-metoksy-fenyloglikolowy lub kwas 4-hydroksy-3-etoksy-fenyloglikolowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek utleniający stosuje się dające redukować sole metali.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako środek utleniający stosuje się siarczan miedziowy, chlorek miedziowy, octan rtęciowy, chlorek żelazowy, siarczan żelazowy, fosforan niklowy, chlorek kobaltowy, chloran potasowy lub chloran sodowy.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako środek utleniający stosuje się chloran potasowy lub chloran sodowy w mieszaninie z siarczanem lub chlorkiem żelazowym, kobaltowym lub niklowym.

8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że sól metalu stosuje się w ilości równoważnej lub w nadmiarze do 5 równoważników.