

(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

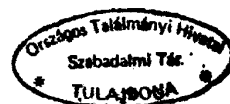
SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)
185 896 B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.₄
C 07 D 307/78;
C 07 D 307/86

(22) A bejelentés napja: 80. 08. 08. (21) 1972/80
A bejelentés elsőbbsége:
(33) DE
(32) 79. 08. 10.
(31) P 29 32 458.1

(41) (42) Közzététel napja: 84. 02. 28.
(45) A leírás megjelent: 88. 10. 12.



Feltaláló(k): (72)

dr. BUTTNER Gerhard, Pulheim, dr. CHRISTMANN Karl-Friedrich,
Dormagen, dr. LENTHE Manfred, Odenthal, dr. ALLENBACH Udo,
Koeln, vegyészek, DE

Szabadalmas: (73)

Bayer AG., Leverkusen/Bayerwerk, DE

(54)

ÚJ ELJÁRÁS 7-HIDROXI-2,2-DIMETIL-2,3-DIHIROBENZO-FURÁN ELŐÁLLÍTÁSÁRA

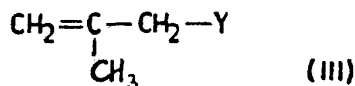
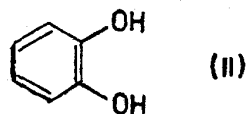
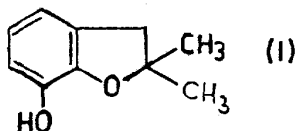
(57) KIVONAT

A találmány tárgya új eljárás az (I) képletű 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobenzo-furán előállítására, a találmány értelmében a vegyületet úgy állítják elő, hogy az

1. lépésben a (II) képletű pirokatechint — súlyára számítva 1,5—5,0-szörös mennyiségben alkalmazott — glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter jelenlétében, 60—114 °C-on, (III) általános képletű propenil-származékkal — a (III) általános képletben Y jelentése halogénatom — bázis jelenlétében reagáltatják, a

2. lépésben a kapott o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenolt — súlyára számítva 1,5—5,0-szörös mennyiségben alkalmazott — glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter jelenlétében, 140—220 °C-on, 2—8 pH érték mellett Claisen-átrendeződésnek vetik alá és a

3. lépésben a kapott 3-propenil-pirokatechint — súlyára számítva 1,5—5,0-szörös mennyiségben alkalmazott — glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter és adott esetben savas katalizátor, továbbá adott esetben járulékos katalizátor előnyösen vas (III) klorid jelenlétében, 120—230 °C-on, 1—30 perc tartózkodási idő és 5-nél nagyobb Bodenstein-féle számnak megfelelő tartózkodási idő eloszlás mellett gyűrűzárással (I) képletű 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobenzo-furánna alakítják.



A találmány tárgya új eljárás 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furán előállítására pirokatechin monoalkilezése és a kapott monoéter gyűrűzárása útján.

A hidroxi-fenolok szelektív monoéterezése során számos mellékreakció léphet fel. A nemkívánatos diéter-képződés a monoéter hozamát észrevehetően csökkenti. Igen reakcióképes alkilezőszerek, így például szubsztituált alkilhalogenidek alkalmazásakor az alkalmazott oldószertől függően, gyűrűben alkilezett termék is keletkezhet. A hidroxi-fenolok részleges konverziójával a diéter képződése visszaszorítható ugyan, de gazdasági okokból a feleslegben lévő hidroxi-fenolt ki kell nyerni, ami általában csak drága és veszteségesen dolgozó, nagy oldószermennyiségeket igénylő extrakcióval oldható meg. A képződött monoéter desztillációs elkülönítése ipari méretekben kockázatos, mert különösen a hidroxi-fenolok monoalkenil-étere magasabb hőmérsékleten, igen exoterm reakció során, az izomer, de gyűrűben szubsztituált hidroxi-fenolokká rendeződnek át (Claisen-átrendeződés).

Monoéterek hidroxi-fenolokból kiinduló előállítására különböző eljárások ismertek. A 2362479. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból például ismert, hogy a hidroxi-fenolok, így például hidrokinon kálium-karbonát etanollal készített szuszpenziójában „refluxhőmérsékleten” alkilezőszerekkel, így például 2-metil-1-propenil-3-kloriddal alkilezhetők. A hidrokinont 100%-os feleslegben alkalmazzák.

A Claisen-átrendeződés 225 °C-on, dimetil-anilinen zajlik le; a hidroxi-2,3-dihidrobzeno-furánt eredményező gyűrűzárás 100%-os feleslegben vett piridin-hidrokloriddal végzik. Az eljárás legnagyobb hátránya, hogy az alkilező lépésben az alkilezőszerre vonatkoztatva a hidrokinont 100%-os feleslegben alkalmazzák, ugyanis a hidrokinon feleslege desztillációval nem választható el a monoalkilezett reakciótermék mellől, hanem híg vizes oldatból extrakcióval kell visszanyerni a hidrokinont. A Claisen-átrendeződéshez oldószert kell cserélni. A hidroxi-2,3-dihidrobzeno-furánt eredményező gyűrűzáráshoz a piridin-hidrokloridot 100%-os feleslegben alkalmazzák, holott az ilyen gyűrűzárásos reakciókhoz katalitikus mennyiségű sav elegendő.

Ismert továbbá, hogy a pirokatechin (o-hidroxi-benzol) 2-metil-1-propen-3-il-kloriddal (3-klór-2-metil-1-propén) sztochiometrikus mennyiségű kálium-karbonát és kálium-jodid jelenlétében, acetons reakcióközegben o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenollá alakítható, az elegy 30 órán át visszafolytató hűtő alkalmazásával végzett melegítése útján. A reakció hozama 45% körüli. Az átrendeződés és a gyűrűzárás 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánná oldószer nélkül, 200–275 °C-on megy végbe; az utóbbi két lépésre hozamadat nincs. Az ipari megvalósítás szempontjából különösen hátrányos az alkilező lépés hosszú reakcióideje és alacsony hozama, továbbá a drága kálium-jodid alkalmazása. A sztochiometrikus mennyiségben alkalmazott kálium-jodidot a sókeverékből csak nagy veszteséggel tudják kinyerni. Az o-(2-metil-1-propen-3-il-oxi)-fenol oldószertmentes Claisen-re-

akciója — erős pozitív hőszínezete miatt — csak bonyolult technikával valósítható meg.

A 2451936. sz. NSZK-beli közrebocsátási irat (3927119. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás) eljárást ismertet hidroxi-fenolok szelektív monoalkilezésére. Bázisként alkáliföldfém-hidroxidokat vagy -oxidokat alkalmazva a hidroxi-fenolokat olyan dipoláris, protonokat le nem adó oldószerben alkilezik, amelyeknek szulfoxid-, szulfon- vagy amid-csoportja van. Az eljárás hátránya a feldolgozás. A kapott reakcióterméket (mono- és diéterek) a reakcióelegyből extrahálással választják el, majd nagy mennyiségű oldószert eltávolítása során izolálják. Utána a reakcióba nem lépett hidroxi-fenol és az alkilezéshez használt oldószert egy további desztillációs lépéssel a sómaradéktól elválasztható. Az eljárás gazdaságos végrehajtása szükségessé teszi a feleslegben alkalmazott hidroxi-fenol és a drága oldószert desztillációs visszanyerését, ami azonban tekintélyes veszteségekkel jár.

Eljárást o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenol előállítására a 2845429. sz. NSZK-beli közrebocsátási irat ismertet. Az eljárás szerint dipoláris, protonokat le nem adó oldószerben pirokatechint alkálifém-karbonát vagy -hidrogénkarbonát jelenlétében 2-metil-1-propenil-3-kloriddal reagáltatnak. Ezzel az eljárással igyekeztek a 2451936. sz. NSZK-beli közrebocsátási irat szerinti eljárás fő hátrányát, a pirokatechin nagy feleslegét kiküszöbölni, de elfogadható monoéter:diéter arány mellett így sem érhető el a pirokatechin teljes konverziója. Emellett a monoéter desztillálással végzett elválasztása a dipoláris, protonokat le nem adó oldószertől problematikus, a monoéter hőbomlékonysága és az oldószerek magas forráspontja miatt. A monoéter extrakciós elkülönítése a 2451936. sz. NSZK-beli közrebocsátási irattal kapcsolatban már említett hátrányokkal jár.

A találmány tárgya eljárás 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furán előállítására. Az (I) képlettel jellemezhető vegyületet (II) képletű pirokatechinből és (III) általános képletű 2-metil-1-propenil-származékokból — a (II) általános képletben Y halogénatomot jelent — állítjuk elő a (II) képletű pirokatechin monoéterezése, a kapott monoéter 3-propenil-pirokatechiná alakítása és az utóbbi gyűrűzárása útján. A találmány értelmében az

1. lépésben a (II) képletű pirokatechint — súlyára számítva 1,5–5,0-szörös mennyiségben alkalmazott — glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter jelenlétében, 60–144 °C-on,

(III) általános képletű propenil-származékkal — a (III) általános képletben Y jelentése halogénatom — bázis jelenlétében reagáltatjuk, a

2. lépésben a kapott o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenolt — súlyára számítva 1,5–5,0-szörös mennyiségben alkalmazott — glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter jelenlétében, 140–220 °C-on, 2–8 pH-érték mellett Claisen-átrendeződésnek vetjük alá és a

3. lépésben a kapott 3-propenil-pirokatechint — súlyára számítva 1,5–5,0-szörös mennyiségben alkalmazott — glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter és adott esetben savas katalizátor, előnyösen vas (III) klorid jelenlétében, 120–230 °C-on, 1–30 perc tartózkodási idő és 5-nél nagyobb Bodenstein-féle

számnak megfelelő tartózkodási idő eloszlás mellett, gyűrűzárással az (I) képletű 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánna alakítjuk.

A tartózkodási idő a reagáltatandó térfogat (m^3) és a berendezés óránkénti kapacitásának (m^3/h) hányada, azaz az az idő, amelyen keresztül egy adott anyagrészecske a berendezésben tartózkodik. A Bodenstein-féle szám dimenzió nélküli jellemzője a tartózkodási idő eloszlásnak, és a tartózkodási idő egyenletességét definiálja. A tartózkodási idő eloszlástól függően a reakcióelegy egyes térfogatelemei többé-kevésbé azonos időn át tartózkodnak a reakcióterben, ami a lineáris áramlási sebességtől és a diffúziós tényezőtől függ.

Kifejezetten meglepő, hogy a glikol- C_{1-4} -monoalkil-éterek hígítószerkénti alkalmazása révén az első lépésben a hidroxifenol-éterek rövid reakcióidő mellett nagy hozammal képződnek. A magas hozam katalizátor nélkül érhető el. Bár az alkilezőszer feleslegben alkalmazzuk, mégsem keletkezik diéter számottevő mennyiségben, azaz a hidroxifenol konverziója magas, esetleg kvantitatív a monoéter szelektív képződése és a reakció közben keletkező víz egyidejű eltávolítása mellett.

Meglepő az is, hogy a második lépésben a reakció simán, jó hozammal megy végbe, ha 2–8 közötti pH-értéket tartunk be és ugyanazt az oldószert alkalmazzuk, mint az 1. lépésben.

Az is meglepő, hogy a 3. lépés hozama is jó, ha rövid, azaz 1–30 perces, előnyösen 5–15 perces tartózkodási idő eloszlást (5-nél nagyobb Bodenstein-féle szám) tartunk be és előnyösen vas (III) sókat adagolunk katalizátorként.

Az 1. lépés szerinti reakciót az A) reakcióvázlat szemlélteti. Egy mól pirokatechinra 1,1–2,5 mól, előnyösen 1,25–1,8 mól alkilezőszert számítunk. Az oldószert 1,5–5,0 súlyrész mennyiségben alkalmazzuk 1 súlyrész pirokatechinra számítva. A reagáltatást bázis jelenlétében végezzük. Alkalmas bázisok például: alkálifém- és alkáli-földfém-hidroxidok, -karbonátok vagy -hidrogénkarbonátok. A nátrium-karbonátot és a nátrium-hidrogénkarbonátot előnyben részesítjük. Bázis helyett bázikus ioncserélő gyanta is alkalmazható.

A hígítószerrel előnyösen 2,0–4,0 kg mennyiségben használjuk 1 kg pirokatechinra számítva. A bázist 0,5–1,0 mól mennyiségben adagoljuk 1 mól pirokatechinra számítva. Ajánlatos, ha a reagáltatást nitrogén védőgázmoszféra alatt, redukálószert, például nátrium-ditionit jelenlétében, 85–125 °C-on végezzük.

Mind a három lépésben oldószerként glikol- C_{1-4} -monoalkil-étert, előnyösen glikol-monometil-étert alkalmazunk.

A reakció során keletkezett és a kiindulási anyagokkal együtt bevitt vizet a reakció alatt vagy után azeotrop desztillációval eltávolítjuk.

A reakció során keletkezett sók a reakció után szűréssel könnyen eltávolíthatók.

Miután mód van arra, hogy a reakció során képződött vizet csak a reakció után válasszuk el a reakcióelegyből, főleg nagyobb termékenységek esetén célszerű a monoéterezést folyamatos üzemen végzni. A reagáltatást például keverős reaktorokból álló kaszkádban hajthatjuk végre, ahol az összes reakciókomponenst az 1. fokozatba táplál-

juk be. Az utolsó fokozat után a vizet ledesztilláljuk és a sókat kiszűrjük.

A reakciósor 2. és 3. lépését a B) reakcióvázlat szemlélteti.

5 A 2. lépés előtt, az azeotrop elegy ledesztillálása után, az alkilezőszer feleslegét ledesztilláljuk. Az alkilezőszert visszavezethetjük az 1. lépésbe. Utána a kivált sócsapadékot elválasztjuk, és a kapott oldatot a Claisen-reakciónak vetjük alá.

10 A Claisen-reakció folyamatos vagy szakaszos ütemben, 140–220 °C-on, légköri nyomáson vagy az oldószernak a reakcióhőmérsékletéhez tartozó egyensúlyi nyomásán végezhető. Az előnyös hőmérséklet-tartomány 150 °C és 190 °C között van. A Claisen-átrendeződés viszonylag nagy pozitív hőszínezete miatt a folyamatos eljárás mód előnyösebb.

A 2. lépésben 2–8,0 közötti pH-értéket tartunk be. A pH-érték, vagy a monoéter oldatának sav- vagy bázis-tartalma üvegelektrodával vagy potenciometrikus titrálással (vízzel hígítva, 0,1n NaOH- vagy 0,1n HCl-oldattal titrálva) határozható meg. A 2. lépés előtt a hígítószerrel nem kell cserélni.

25 A 3. lépés foganatosítására a 3-propenil-pirokatechinnek a 2. lépésből származó oldathoz az alkalmazott oldószerben oldott, savas katalizátort adunk, majd az oldatot 120–230 °C-ra, előnyösen 140–220 °C-ra melegítjük. A magasabb hőmérsékletet és rövidebb tartózkodási időt előnyben részesítjük. A 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánt eredményező gyűrűzárást folyamatosan vagy szakaszosan végezhetjük.

30 A 3. lépés végrehajtása során fontos, hogy rövid tartózkodási időt (1–30 perc) és szűk tartózkodási idő eloszlást tartsunk be; katalizátorként előnyösen vas (III) sókat alkalmazzunk.

35 A 3. lépésben alkalmazott savas katalizátor lehet például ásványi sav, így sósav, kénsav, foszforsav vagy bórsav, vagy pedig erős szerves sav, például szulfonsavak vagy karbonsavak. Különösen előnyös a p-toluol-szulfonsav, amelyet az alkalmazott oldószerben folyékonyan lehet adagolni. Katalizátorként továbbá 2-metil-1-propenil-3-kloridot is alkalmazhatunk. A vas sói, például vas (III) klorid járulékos katalitikus hatást mutatnak. Az alkalmazott oldat 0,2–2,5 súly%, előnyösen 0,8–1,7 súly% katalizátort tartalmaz.

40 Az 1–3. lépés szerinti reagáltatást előnyösen az oldószert egyensúlyi gőznyomásán hajtjuk végre.

45 A 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánt a gyűrűzárás reakcióelegyének szerves fázisából közvetlen desztillálással különítjük el. További tisztítási műveletek nem szükségesek. A desztillálásakor nagy hányadban visszanyert oldószert közvetlenül vezethetjük vissza az 1. lépésbe.

50 A reakció során képződött víz eltávolítása közvetetében az alkilezési reakcióban keletkezett sók kvantitatíve kicsapódnak, és szűréssel egyszerű módon eltávolíthatjuk őket. A 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánt eredményező reakció előtt nem kell oldószert cserélni, a monoéterezési lépésből származó oldatot közvetlenül továbbreagáltathatjuk. Amennyiben a 2. és 3. lépésben túlnyomást nem alkalmazunk, a Claisen-reakció és a gyűrűzárás közben az alkalmazott oldószert és alkilezőszer feleslegének nagy része eltávozik.

Ha a 2. és 3. lépésben túlnyomást alkalmazunk, a 2. lépés elkezdése előtt az alkilezőszert desztillálással elválasztjuk. Az oldószer főtömege a Claisen-reakció és a gyűrűzárás közben a reakcióelegyen marad; csak a végtermék elkülönítésekor nyerhető vissza az oldószer.

A regenerált oldó- és alkilezőszert a reakcióelegy feldolgozása után az alkilező-fokozatba visszavezetjük.

A találmány mind a lépések (monoéterezés, Claisen-reakció és annak termékének gyűrűzárása) külön-külön történő elvégzésére, mind a lépések kombinálására kiterjed.

Az előállítható o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenol és az (I) képletű végtermék ismert vegyületek, amelyek inszekticid (peszticid) hatású növényvédő szerek előállításához használhatók fel.

1. példa

Kis kolonnával és vízelválasztó feltétellel felszerelt 2,5 literes üvegreaktorba 1150 g glikol-monometil-érték, 337 g (3 mól) technikai tisztaságú pirokatechint, 178 g (1,68 mól) vízmentes nátrium-karbonátot és 5 g nátrium-ditionitot mérünk. Az intenzíven kevert szuszpenzió keresztlül enyhe nitrogénáramot buborékoltatunk, és a reakcióelegyet mintegy 110 °C belső hőmérsékletre melegítjük. Adagoló tölsér vagy adagoló szivattyú segítségével 1 óra alatt 407 g (4,5 mól) (körfolyamat esetén megfelelő mennyiségű visszavezetett) 2-metil-1-propenil-3-kloridot adunk a reakcióelegyhez egyenletes ütemben. Már felfűtéskor és az ezt követő reakció alatt élénk CO₂-fejlődés figyelhető meg. Az adagolással együtt 4,5 órát kitevő reakcióidő alatt a képződött víz nagy része eltávozik. A reakcióelegyet 20 °C-ra hűtjük, és a keletkezett konyhasót kiszűrjük. A csapadékot szűrőn kétszer kevés oldószernel mossuk, a mosófolyadékot a szűrlettel egyesítjük és az így kapott szerves fázist közvetlenül használjuk fel a további reagáltatáshoz. A szerves fázis a gázkromatográfiai elemzés alapján 382 g (az elméleti hozam 78%-a) o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenolt (Fp.: 58 °C/0,1 Hgmm) és 52 g (az elméleti hozam 8%-a) diétert (Fp.: 83 °C/0,1 Hgmm) tartalmaz. A reakcióba nem lépett pirokatechin a további reakciókat nem zavarja. A szerves fázisban lévő komponensek desztillációs szétválasztása a mono- és diéter hőbomlókonyasága miatt nagy veszteséggel, valamint az ellenőrizhetetlen exoterm átrendeződés veszélyével jár. Az oldószer és a 2-metil-1-propenil-3-klorid feleslege vízszivattyús vákuumban elválasztható.

2. példa

Az 1. példa szerinti üvegreaktorba bemérünk 337 g (3 mól) pirokatechint, 197 g (1,85 mól) vízmentes nátrium-karbonátot, 3 g nátrium-ditionitot és 1150 g glikol-monometil-étert (körfolyamat esetében a feldolgozásból a megfelelő mennyiséget). A szuszpenziót nitrogénáramban 110 °C-ra melegítjük, majd 45 perc alatt 443 g (4,90 mól) 2-metil-1-propenil-3-kloridot adunk hozzá (a képződött vizet ledesztilláljuk). Amikor a CO₂-fejlődés csökkenni kezd (4,5–5 óra), a reakcióelegyet 20 °C-ra hűtjük. A csapadékot leszívjuk, kevés oldószernel kétszer mossuk, és a mosófolya-

dékot a szűrlettel egyesítjük. A gázkromatográfiai elemzés alapján a szerves fázis 399 g (az elméleti hozam 81%-a) o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenolt és mintegy 89 g (13,6%) diétert tartalmaz. Pirokatechin gyakorlatilag már nem mutatható ki. A további feldolgozás az 1. példa szerint történik.

3. példa

Az 1. példa szerinti üvegreaktorba bemérünk 337 g (3 mól) pirokatechint, 178 g (1,68 mól) vízmentes nátrium-karbonátot és 5 g nátrium-ditionitot, valamint 950 g glikol-monometil-étert. Az elegyet keverés közben 110 °C-ra melegítjük, majd 1–1,5 óra alatt 543 g (6 mól) technikai minőségű 2-metil-1-propenil-kloridot adunk hozzá. Azonnal erős CO₂-fejlődés kezdődik. 4,5 óra elteltével a CO₂-fejlődés és a víz kiválasztása csökkenni kezd. Lehűtés után a sókat kiszűrjük és mossuk. A gázkromatográfiai elemzés alapján a szerves fázis 384 g (az elméleti hozam 78%-a) o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenolt, 8 g (1,6%) 3-(2-metil-1-propenil-3-il)-pirokatechin és 78 g (az elméleti hozam 12%-a) diétert tartalmaz. A reakcióba nem lépett pirokatechint, a diétert és annak átrendeződési termékeit a Claisen-reakció után desztillációval eltávolítjuk a 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzenofurán mellől.

4. példa

Az 1. példa szerinti üvegreaktorba bemérünk 330 g (3 mól) pirokatechint, 260 g (3,1 mól) nátrium-hidrogén-karbonátot, és 1150 g glikol-monometil-étert. Az elegyet enyhe nitrogénáramban 95–105 °C-ra melegítjük, és 2 óra alatt egyenletes ütemben 407 g (4,5 mól) 2-metil-1-propenil-kloridot csepegtetünk hozzá.

Az elegyet összesen 4,5 órán át tartjuk 105 °C-on, utána lehűtjük és a sötétsárga szuszpenziót leszívjuk. A színtelen só-csapadékot kimossuk, és a mosófolyadékot egyesítjük a szűrlettel. A gázkromatográfiai elemzés alapján a szerves fázis 365 g (74%) o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenolt és 63 g (9,5%) diétert tartalmaz. A reakcióba nem lépett alkilező-szer és az oldószer a reakcióelegy feldolgozása után újból felhasználható.

5. példa

(összehasonlítási példa)

Az 1. példa szerinti üvegreaktorba bemérünk 330 g (3 mól) pirokatechint, 350 g (3 mól) nátrium-karbonátot, 5 g nátrium-ditionitot és 1200 g n-butanolt. Keverés közben 105–110 °C-on 1 óra alatt 407 g (4,5 mól) 2-metil-1-propenil-3-kloridot adunk hozzá. A reakcióelegyet 110 °C-on még 7 órán át keverjük, a keletkezett vizet mindig eltávolítjuk. Lehűlés után a sókat leszívjuk és kevés n-butanollal mossuk. Gázkromatográfiai elemzés szerint a szerves fázis 238 g (az elméleti hozam 48,5%-a) o-(2-metil-1-propenil-3-il-oxi)-fenolt és 18 g (az elméleti hozam 2,8%-a) diétert tartalmaz.

6. példa

Kolonnával és vízelválasztó feltétellel ellátott 270 literes zománcozott üstbe bemérünk 33,0 kg (300

mól) technikai minőségű pirokatechint, 20,7 kg (195 mól) vízmentes nátrium-karbonátot és 0,33 kg nátrium-ditionitot. Az üstöt nitrogénnel öblítjük, utána 113,6 kg glikol-monometil-étert adunk a bemért anyagokhoz, és keveréssel szuszpenziót készítünk. A szuszpenziót keverés közben 110 °C belső hőmérsékletre melegítjük, majd 2 óra alatt 43,5 kg (480 mól) 2-metil-1-propenil-kloridot szivattyúzunk be adagoló szivattyú segítségével. Adagolás közben a szuszpenzió felforr; az egész 4,5 órás reakcióidő alatt a képződött víz a vízleválasztó feltéten át vezetett desztillátumból kiválik.

A reakcióidő elteltével a reakcióba nem lépett 2-metil-1-propenil-kloridot és az el nem távozott vizet 500 mbar nyomáson azeotrop elegy alakjában visszavezetés nélkül ledesztilláljuk. Utána 200 mbar nyomáson mintegy 40 kg oldószert desztillálunk le, ami a maradék vizet teljesen magával viszi. Ezt követően a szuszpenziót 20 °C-ra hűtjük és üvegszűrőn szűrjük. A szűrőleplenyt kétszer 10–10 kg glikol-monometil-éterrel mossuk és a mosófolyadékot egyesítjük a szűrlettel. A gázkromatográfiai elemzés szerint a kapott oldat 37,3 kg (az elméleti hozam 76%-a) o-(2-metil-1-propen-3-il-oxi)-fenolt és 8,5 kg (az elméleti hozam 13%-a) diétert tartalmaz.

7. példa

270 literes zománcozott üstbe bemérünk 33,0 kg (300 mól) pirokatechint, 20,7 kg (195 mól) vízmentes nátrium-karbonátot és 0,33 kg nátrium-ditionitot. Az üstöt nitrogénnel öblítjük és a bemért anyagokat keverés közben 113,6 kg glikol-monometil-éterben szuszpendáljuk. A szuszpenziót keverés közben 110 °C-ra melegítjük, amikor is CO₂ fejlődik és mintegy 2,8 bar belső nyomás alakul ki az üstben. Két óra alatt 43,5 kg (480 mól) 2-metil-1-propenil-kloridot szivattyúzunk az üstbe, amikor is az üst belső (abszolút) nyomását részleges expandálással 6 bar értéken tartjuk.

Adagolással együtt a reakcióidő 4,5 óra. Ezt követően a reakcióelegyet 20 °C-ra hűtjük és az üstöt nyomásmentesítjük. A reakcióba nem lépett alkilezőszert a vízzel együtt azeotrop elegy alakjában 500 mbar nyomáson ledesztilláljuk.

Után 100 mbar nyomáson 40 kg oldószert desztillálunk le, amely a maradék vizet magával viszi. Az elegyet 20 °C-ra hűtjük és a szilárd fázist leszívjuk. A szűrőleplenyt kétszer 10–10 kg glikol-monometil-éterrel mossuk, és a mosófolyadékot a szűrlettel egyesítjük. A gázkromatográfiai adatok szerint a kapott oldat 37,9 kg (az elméleti hozam 77%-a) monoétert és 6,8 kg (az elméleti hozam 10%-a) diétert tartalmaz.

8. példa

Kolonnával felszerelt 270 literes üstbe bemérünk 33,0 kg (300 mól) technikai minőségű pirokatechint, 20,7 kg (195 mól) vízmentes nátrium-karbonátot és 0,33 kg nátrium-ditionitot. Az üstöt nitrogénnel öblítjük, és a bemért anyagokat 113,6 kg glikol-monometil-éterrel keverés közben 110 °C belső hőmérsékletre melegítjük, majd két óra alatt 43,5 kg (480 mól) 2-metil-1-propenil-kloridot adunk az elegyhez adagoló szivattyú segítségével.

A felforró szuszpenziót a kolonna alatti refluxhőmérsékleten tartjuk. Az adagolással együtt 4,5 órát kitevő reakcióidő elteltével a kondenzátumot eltávolítjuk, majd a felesleges alkilezőszert és a víz azeotrop elegyét ledesztilláljuk. A további feldolgozás a 7. példa szerint történik. A gázkromatográfiai elemzés alapján a kapott oldat 38,55 kg (az elméleti hozam 78%-a) monoétert és 7,4 kg (az elméleti hozam 11%-a) diétert tartalmaz.

9. példa

Három darab mintegy 0,7 liter hasznos térfogatú, tölteléktest-kolonnával, bevezető csövekkel, oldalon túlfolyással vagy az alján leengedő nyílással ellátott üvegreaktorból álló kaszkád első reaktorába folyamatosan betápláljuk a monoéter-előállítási során kapott szerves fázist. Az 1. reaktorban a hőmérséklet 155–160 °C, a tartózkodási idő 2,5–3 óra; a reaktor kolonnáján át glikol-monometil-éter és 2-metil-1-propenil-klorid távozik. A 2. reaktorban a hőmérséklet 160–180 °C, a tartózkodási idő 1–2 óra.

Az 1. és 2. reaktorból származó desztillátumok visszavezethetők az alkilező lépéshez. A 3. reaktorban a 2. reaktor paramétereirehöz hasonló értékeket állítunk be, de ezen túlmenően az 1. reaktor desztillátumának egy kis mennyiségét tápláljuk be. Eljárhatunk úgy is, hogy p-toluol-szulfonsav glikol-monometil-éter készített oldatát tápláljuk a 3. reaktorba olyan mennyiségben, hogy a reakcióelegy 0,5–1,0% p-toluol-szulfonsavat tartalmaz.

A 3. reaktorból kilépő reakcióoldatból a képződött 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánt desztillációval elkülönítjük. Először filmbepárlón az esetleg képződött magas forráspontú kondenzációs termékeket elválasztjuk, a desztillátumból kolonna segítségével vízszivattyús vákuumban a maradék oldószert és végül a 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánt izoláljuk (Fp.: 78 °C/0,3 Hgmm).

A Claisen-átrendeződés és a gyűrűzárás együttes hozama az elméleti érték 65–70%-a.

10. példa

Az o-(2-metil-1-propen-3-il-oxi)-fenol-oldat 2-metil-1-propen-3-il-klorid-tartalmát kolonnán 65 °C-on vákuumban eltávolítjuk. A kapott oldat 17,65% monoétert és 0,25% 3-alkilezett pirokatechint, azaz 17,8% hasznosítható terméket tartalmaz. A „hasznosítható termék” kifejezésen itt az o-(2-metil-1-propen-3-il-oxi)-fenol mint főkomponens, és a 3-helyzetben alkenilezett pirokatechin, 3-izobutenil-pirokatechin, esetleg a 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furán mint mellékkomponensek összegét értjük. A fenti oldatból óránként 640 g-ot betáplálunk a 9. példában leírt 3-fokozatú kaszkádba, szivattyú segítségével. Az 1. reaktorban 1,25 óra tartózkodási időt és 170 °C hőmérsékletet, a 2. reaktorban 0,75 óra tartózkodási időt és 180 °C hőmérsékletet állítunk be. Mindkét kolonnából glikol-monometil-éter távozik.

A 3. reaktorban a hőmérséklet 180 °C, a tartózkodási idő 0,5 óra. Ebbe a reaktorba még az óránként áthaladó anyagmennyiségre számítva 0,75%

p-toluol-szulfonsav glikol-monometil-éterrel készített oldatát, valamint az 1. kolonna desztillátumból egy keveset táplálunk be. A kilépő oldat gáz-kromatográfiai elemzése alapján óránként 74–80 g (I) képletű végtermék távozik a 3. reaktorból, ami a kiindulási oldat hasznosítható tartalmára vonatkoztatva az elméleti hozam 65–70%-ának felel meg. A feldolgozás a 9. példa szerint történik.

11. példa

Egy óra alatt a monoéter-előállításból származó, 16,9 s% hasznosítható termékeket tartalmazó nyers oldatból 650 g-ot folyamatosan, szivattyú segítségével 1 literes zománczott autoklávba vezetünk. Az autoklávban 190 °C hőmérsékletet és 1 óra tartózkodási időt állítunk be. Az autoklávból kilépő reakcióoldat a gáz-kromatográfiai elemzés alapján óránként 71,4–76,9 g 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánt visz magával, ami az elméleti hozam 65–70%-ának felel meg. A feldolgozás a 9. példa szerint történik.

12. példa

A monoéter nyers oldatát a 10. példában ismertetett módon az alkelinezőszertől mentesítjük, majd szivattyúval három darab egyliteres zománczott autoklávban álló kaszkádba tápláljuk, mégpedig óránként 650 g 16,9% hasznosítható terméket tartalmazó oldatot. A két első autoklávot 180 °C hőmérsékleten és 1 óra össztartózkodási idő mellett üzemeltetjük, míg a 3. autoklávban 160 °C hőmérsékletet és 1 óra tartózkodási időt állítunk be. A 3. autoklávba az óránként áthaladó anyagmennyiségre vonatkoztatva 0,5 s%, azaz 3,3 g p-toluol-szulfonsav 6,7 g glikol-monometil-éterrel készített oldatát is adagoljuk.

A 3. reaktort elhagyó oldat a gáz-kromatográfiai adatok alapján óránként 82,4 g 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánt visz magával, ami az elméleti hozam 75%-ának felel meg. A feldolgozás a 9. példa szerint történik.

13. példa

Két zománczott, 50 literes üstből álló kaszkádba 180 °C-on és 6 bar nyomáson óránként 20 liter 15 s%-os, glikol-monometil-éteres o-(2-metil-1-propen-3-il-oxi)-fenol-oldatot vezetünk be. A távozó reakciótermék gáz-kromatográfiai adatok szerint 12,1% hasznosítható terméket tartalmaz.

14. példa

A 13. példa szerint kapott oldathoz 1,5 s% p-toluol-szulfonsavat adunk, majd az oldatot 6 mm belső átmérőjű, 490 cm³ térfogatú csőreaktorba vezetjük. A fűtőközeg hőmérséklete 180 °C, a tartózkodási idő 7 perc. A reakcióoldatot a 9. példa szerint dolgozzuk fel. Az (I) képletű végtermék hozama 91%, az oldatra vonatkoztatva.

15. példa

A 14. példa szerint kiindulási anyagként használt oldathoz súlyára vonatkoztatva 1 s% vas (III)

kloridot adunk, és az elegyet a 14. példa szerint eljárva 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánna alakítjuk. A reakcióba vitt oldatra vonatkoztatva a hozam 97%, ami o-(2-metil-1-propen-3-il-oxi)-fenolra számítva 78% hozamot jelent.

16. példa

Az 1. példában leírt készülékben 110 g (1 mól) pirokatechin, 1,1 g nátrium-ditionit, 1160 g gyengén bázikus ioncserélő gyanta (Lewatit mp. 62, gyártja: Bayer AG) és 375 g glikol-monometil-éter szuszpenzióját keverés közben 110 °C belső hőmérsékletre melegítjük. A szuszpenzióhoz keverés közben mintegy 1 óra alatt 163 g (1,8 mól) 3-klór-2-metil-1-propént adagolunk. 5 óra elteltével a szuszpenzióból az ioncserélő gyantát kiszűrjük, ki-mossuk, a mosófolyadékot a szerves fázissal egyesítjük és gáz-kromatográfiai vizsgálatnak vetjük alá. Hozam: 22,9 g o-(2-metil-1-propeniloxi)-fenol.

17. példa

Az 1. példa szerint járunk el azzal az eltéréssel, hogy nátrium-ditionitot nem adagolunk. A szerves fázis reakció közben sötét színűvé válik. A reakcióelegyet az 1. példa szerint feldolgozva 73%-os hozammal kapjuk az o-(2-metil-1-propeniloxi)-fenolt.

18. példa

A 9. példa szerint járunk el, az 1. kolonnából származó desztillátumnak egy kis mennyiségét a 3. reaktorba tápláljuk, de sav hozzáadása nélkül. A 3. reaktorból kilépő oldatot desztillálással dolgozzuk fel. Hozam: 60% 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furán.

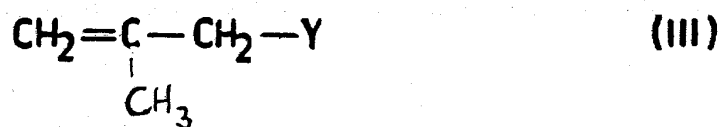
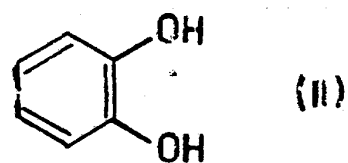
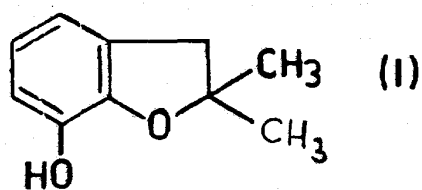
Szabadalmi igénypont

Eljárás 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furán előállítására pirokatechin monoalkilezése és a kapott monoéter gyűrűzárása útján, azzal jellemezve, hogy az

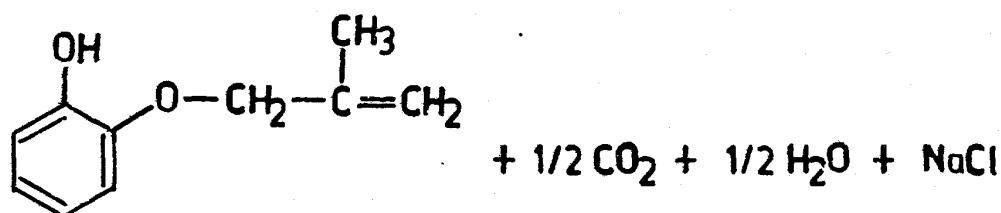
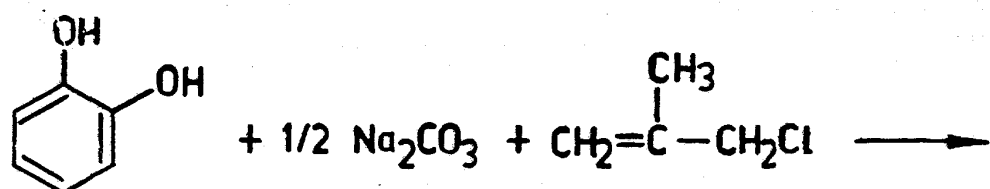
1. lépésben a (II) képletű pirokatechint — súlyára számítva 1,5–5,0-szörös mennyiségben alkalmazott — glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter jelenlétében, 60–144 °C-on egy (III) általános képletű propenil-származékkal — a (III) általános képletben Y jelentése halogénatom — szerves bázis vagy gyengén bázikus ioncserélő gyanta jelenlétében reagáltatjuk, a

2. lépésben a kapott o-(2-metil-1-propenil-oxi)-fenolt — súlyára számítva 1,5–5,0-szörös mennyiségben alkalmazott — glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter jelenlétében, 140–220 °C-on, 2–8 pH érték mellett Claisen-átrendeződésnek vetjük alá és a

3. lépésben a kapott 3-propenil-pirokatechint — súlyára számítva 1,5–5,0-szörös mennyiségben alkalmazott glikol-C₁₋₄-monoalkil-éter és adott esetben savas katalizátor, továbbá adott esetben járulékos katalizátor, előnyösen vas (III) klorid jelenlétében, 120–230 °C-on, 1–30 perc tartózkodási idő és 5-nél nagyobb Bodenstein-féle számnak megfelelő tartózkodási idő eloszlás mellett, gyűrűzárással (I) képletű 7-hidroxi-2,2-dimetil-2,3-dihidrobzeno-furánna alakítjuk.



A reakcióvázlat



B reakcióvázlat

