

607 c 39/34



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38232

Kl. 12 q, 15/01

Instytut Barwników i Półproduktów *)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania p-nitrofenetolu

Patent trwa od dnia 2 listopada 1954 r.

Znane obecnie techniczne metody wytwarzania p-nitrofenetolu z p-nitrochlorobenzenu, etanolu i wodorotlenku sodowego posiadają mniejsze lub większe wady i w eksploatacji przemysłowej stwarzają często wiele trudności. Wymagają one starannego dozoru i troskliwego przestrzegania ustalonemu reżimem technologicznym warunków procesu, w przeciwnym bowiem przypadku zamiast p-nitrofenetolu otrzymuje się bezużyteczne produkty uboczne. W wyniku bowiem redukującego, niszczącego grupę nitrową, działania alkoholowego roztworu wodorotlenku alkalicznego powstają związki w rodzaju p,p'-dwuchloroazoksybenzenu i p,p'-dwuchloroazobenzenu, w których ruchliwość atomu chloru jest tak zmniejszona, że w warunkach reakcji nie udaje się go wymienić na grupę etoksyłową.

Do najważniejszych przemysłowych sposobów wytwarzania p-nitrofenetolu, według których w celu przyspieszenia reakcji, oraz ochrony nitrogrupy przed redukcją stosuje się odpowiednio dobrane związki, należą metody następujące:

Ogrzewanie p-nitrochlorobenzenu, etanolu i wodorotlenku sodowego w obecności:

- naftenianu manganu lub dwutlenku manganu, przy czym w czasie procesu przez reakcyjną masę przedmuchuje się strumień powietrza. Przy pracy według tej metody istnieje niebezpieczeństwo wybuchu (pary etanolu + powietrze),
- mieszaniny MnO_2 i Co_2O_3 , stosowanej w ilości 1 części wagowej na 1 część wagową p-nitrochlorobenzenu. Duża ilość katalizatora utrudnia wydzielanie p-nitrofenetolu z po reakcyjnej masy, oraz wymaga dodatkowego urządzenia do jego regeneracji,
- mieszaniny o składzie 2 części wagowe PbO_2 i 1 część wagowa Cu_2Cl_2 .

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest inż. mgr Walerian Stachura.

Słabą stroną metody jest dość kłopotliwa z technologicznego punktu widzenia regeneracja katalizatora,

- d. czystego tlenku miedziawego przy użyciu stosunkowo dużej ilości etanolu.

Wadą metody jest zmniejszona zdolność produkcyjna aparatury oraz konieczność stosowania czystego dość trudnego w produkcji i magazynowaniu Cu_2O ,

- e. chlorku miedziawego i gliceryny.

Metoda jest droga, ponieważ traci się przy niej glicerynę,

- f. dwutlenku manganu (metoda ciśnieniowa). Zgodnie z ostatnimi publikacjami (A. W. Bil-litzer, Ind. Chem. 29, No 337, 63—64 (1953) w metodzie tej zdarzają się wypadki eksplo-zji powodowane obecnością w p-nitrochloro-benzenie dwunitrochlorobenzenu.

Wykryto obecnie, że niedogodności tych moż-na uniknąć, stosując do reakcji syntezy p-nitrofenetolu z p-nitrochlorobenzenu, eta-nolu i wodorotlenku sodowego jako katali-zator wodorotlenek miedziowy. Katalizator ten zmniejsza szkodliwy wpływ stężenia NaOH na przebieg reakcji, skraca czas re-akcji, pozwala na użycie p-nitrochloroben-zenu zanieczyszczonego do 0,5% dwunitro-chlorobenzenem i upraszcza problem otrzy-mywania i regeneracji katalizatora.

Przykład: 160 g (1 mol) p-nitrochlorobenzenu, 19,5 g (0,2 mola) 100%-wego wodorotlenku mie-dziowego w postaci 20—30%-ej pasty, 68 g alko-holowego roztworu wodorotlenku sodowego, za-

wierającego 8 g (0,2 mola) NaOH i 400 g czystego 95%-wego etanolu podgrzewa się do temperatury 78°C i w tej temperaturze przy dobrym mieszaniu do reaktora wprowadza w ciągu 1—1½ godziny 612 g alkoholowego roztworu wodorotlenku sodo-wego, zawierającego 72 g (1,8 mola) NaOH .

Całość mieszając utrzymuje się w temperaturze lekkiego wrzenia w ciągu dalszych 12—13 godzin. Po upływie tego czasu reakcja jest zakończona. Nadmiar NaOH zobojętnia się kwasem mineral-nym lub dwutlenkiem węgla, gorący alkoholowy roztwór p-nitrofenetolu oddziela od nieorganicz-nych substancji stałych, alkohol oddestylowuje, otrzymany p-nitrofenetol myje wodą i suszy. Otrzymuje się 147,2 g produktu o temperaturze krzepnięcia $57,1^\circ\text{C}$. Wydajność wynosi 87,6% teorii.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania p-nitrofenetolu z p-nitro-chlorobenzenu, etanolu i wodorotlenku sodo-wego w obecności katalizatora, znamienny tym, że jako katalizator stosuje się tlenek lub wo-dorotlenek miedziowy.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się tlenek albo wodorotlenek miedzi-o-wy w stanie suchym, lub w postaci pasty.

Instytut Barwników
i Półproduktów

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych