



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207934

(11)

B1

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 08 79
(21) PV 5437 - 79

(51) Int. Cl.³ C 07 C 50/04

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 02 08 83

(75)

Autor vynálezu SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BRNO
BARTÁŠKOVÁ PAVLA ing. BRNO
KUNZ MILAN ing. BRNO

(54) Způsob výroby 2,6 - dimetyl - a 2,3,6 - trimetyl - p - benzochinonů

Vynález se týká výroby 2,6 dimetyl a 2,3,6 trimetyl benzochinonů oxidací fenolů oxidačními činidly. Jestliže se přidává fenol do reakční směsi obsahující oxidační činidlo a případně katalyzátory takovou rychlostí, při níž během celé reakce molární poměr oxidačního činidla k fenolu je na hodnotě 2:1, dosáhne se vysokých výtěžků benzochinonu.

Benzochinony tvoří významnou skupinu reaktivních látek. Slouží jako meziprodukty při syntéze řady organických sloučenin, jako je E vitamin, jako oxidační činidlo, po redukci na hydrochinony se používají jako suroviny pro výrobu polyesterů, polykarbonátů a polyuretanů. Při výrobě p-benzochinonů se vychází z fenolů, které se oxidují na p-benzochinony nejrozličnějšími oxidačními činidly.

Tak v japonském patentu č. 55-95231 je popsána oxidace fenolů peroctovou kyselinou, v DOSu č. 2 502 332 kysličníkem mangančitým, v japonském patentu č. 54-28895 oxidace fenolů kyslíkem v přítomnosti salcominu, tj. bis (salicylaldehyd-o-fenylendiimino)-kobaltu.

Společnou nevýhodou těchto metod je relativně nízká výtěžnost a zpravidla obtížná izolace a čištění produktu, který je znečištěn dibenzochinony, které vznikají při vedlejších reakcích.

Nyní bylo zjištěno, že tyto nežádoucí reakce probíhají při vysoké koncentraci fenolů, jejich radikály spolu rekombinují za vzniku dibenzochinonu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby 2,6-dimetyl-a 2,3,6-trimetyl-p-benzochinonů oxidací 2,6-dimetyl-a 2,3,6-trimetylfenolů oxidačními činidly, jako je kyslík, kysličníky kovů, peroxidy, perkyseliny, popřípadě v přítomnosti katalyzátorů, při kterém se do reakční směsi, obsahující oxidační činidlo a popřípadě katalyzátory, přidává příslušný fenol postupně takovou rychlostí, aby během celé reakce molární poměr oxidačního činidla k fenolu neklesl pod poměr 2 : 1.

Podle tohoto vynálezu se zásadně mění postup reakce, místo přidávání oxidačního činidla k fenolu se přidává fenol do oxidačního činidla. Tím se vytvářejí vhodné podmínky především pro oxidaci fenolů.

Vzhledem k vysoké koncentraci oxidačního činidla je reakce dostatečně rychlá a k oxidaci dochází snáze než ke vzájemné srážce dvou fenolových radikálů za vzniku dichinonu. Při obvyklém způsobu je počáteční koncentrace fenolů tak vysoká, že nelze vzniku dibenzochinonu zabránit. Postupné dávkování fenolů do reakční směsi lze provádět všemi známými způsoby, rychlost dávkování může být poměrně vysoká, protože i oxidační reakce fenolů za daných podmínek reakčních je vysoká, zvláště při zahájení reakce, kdy je v reakční směsi vysoká koncentrace oxidačního činidla. Použije-li se jako oxidačního činidla kyslíku nebo jen vzduchu, může být účelné jeho koncentraci v reakční směsi doplňovat, aby se dosáhlo vysoké koncentrace reakčních produktů. Rychlost přidávání fenolů závisí na reaktivitě použitého fenolu, koncentraci a druhu oxidačního činidla a popřípadě aktivitě použitého katalyzátoru.

Způsobem podle vynálezu lze zvýšit výtěžnost benzochinonu jednoduchým způsobem a současně se usnadní čištění produktu.

Vynález osvětluje následující příklady, % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Příklad 1

0,2 g bromu bylo přidáno k 1,0 g 2,3,6-trimetylfenolu a 0,1 g dihydrátu chloridu měďnatého v 10 ml ledové kyseliny octové a k této směsi bylo postupně přidáváno pomalu 1,7 g 30 % peroxidu vodíku při teplotě 35 až 40 °C. V 10 opakovaných preparacích bylo získáno 60 až 80 % 2,3,6-trimetyl-p-benzochinonu. Postup byl upraven tak, že ke směsi komponent a za uvedených podmínek byl postupně přidáván trimetylfenol během 14 minut. V 10 opakovaných preparacích bylo získáno 75 až 95 % 2,3,6-trimetyl-p-benzochinonu.

Příklad 2

10 % roztok 2,3,6-trimetylfenolu v 30 % kyselině sírové byl oxidován po dobu 60 minut při 42 °C dvou a půl násobným molárním přebytkem kysličníku manganičitého. Bylo docíleno výtěžku v rozmezí 60 až 80 % 2,3,6-trimetyl-p-benzochinonu.

Jestliže byl za stejných podmínek rovnoměrně přidáván 2,3,6-trimetylfenol během 60 minut do 30 % kyseliny sírové obsahující dvojnásobný molární přebytek kysličníku manganičitého, bylo docíleno výtěžku 75 až 90 % 2,3,6-trimetyl-p-benzochinonu.

Příklad 3

4 g 2,3,6-trimetylfenolu v 95 ml etanolu bylo oxidováno při 20 °C kyslíkem za přítomnosti 0,3 g salcominu po dobu 4 hodin. Bylo získáno 75,5 % 2,3,6-trimetyl-p-benzochinonu. Za stejných podmínek byl oxidován 2,3,6-trimetylfenol s tím rozdílem, že fenol byl do reakční směsi barbotované kyslíkem postupně nadávkován během 120 minut a po ukončení dávkování pokračováno v barbotáži dalších 120 minut. Výtěžek 97,9 % 2,3,6-trimetyl-p-benzochinonu.

Příklad 4

4 g 2,6-dimetylfenolu v 95 ml etanolu bylo oxidováno při 20 °C kyslíkem za přítomnosti 0,3 g salcominu po dobu 4 hodin. Bylo získáno 25,8 % 2,6-dimetyl-p-benzochinonu.

Za stejných podmínek byl oxidován 2,6-xylenol s tím rozdílem, že fenol byl do reakční směsi barbotované kyslíkem postupně nadávkován během 120 minut a po ukončení dávkování pokračováno v barbotáži dalších 120 minut. Výtěžek byl 44,7 % 2,6-dimetyl-p-benzochinonu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 2,6-dimetyl-a 2,3,6-trimetyl-p-benzochinonů oxidací 2,6-dimetyl-a 2,3,6-trimetylfenolů oxidačními činidly, jako je kyslík, kysličníky kovů, peroxidy, perkyseliny, případně v přítomnosti katalyzátorů, vyznačený tím, že do reakční směsi obsahující oxidační činidlo a případně katalyzátory, se přidává příslušný fenol postupně rychlostí, při níž během celé reakce molární poměr oxidačního činidla k fenolu je na hodnotě 2 : 1.