



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 264

(21) PV 2542-87.D
(22) Přihlášeno 09 04 87

(40) Zveřejněno 10 02 89
(45) Vydáno 1.10.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 43/23

(75)
Autor vynálezu

KUNČICKÝ JIŘÍ ing. CSc., CHOCEŇ,
ŠITINOVÁ JANA ing., BOHUSLAVICE NAD METUJÍ

Způsob přípravy alkoxyfenolů

(54)

(57) Způsob přípravy alkoxyfenolů obecného vzorce HO-Ar-OR, kde R je alkyl C₁ až C₄, případně rozvětvený a Ar je arylen, působením symetrických dialkyletherů za katalýzy kyselinou wolframovou, volnou, případně nanesenou na nosiči za teploty 100 až 300 °C, s výhodou 180 až 280 °C.

265 264

Vynález se týká způsobu přípravy alkoxyfenolů z bifunkčních fenolů alkylací dialkylatherem za přítomnosti kyseliny wolframové jako katalyzátoru reakce.

Podle dosavadních znalostí se alkoxyfenoly obecného vzorce HO-Ar-OR, kde R je alkyl C₁ až C₄, případně rozvětvený, obvykle však methyl, nebo ethyl a Ar je arylen, případně substituovaný, obvykle však 1,2-fenylen, dají vyrobit řadou způsobů, mezi nimiž však zcela dominantní postavení zaujímá alkylace příslušných dvojfunkčních fenolů. Jako alkylační činidlo se používá většinou odpovídající alkylhalogenid, nebo dialkylsulfát, kterým se působí na monosodnou sůl substrátu. Značnou nevýhodou tohoto způsobu je však formace příslušného halogenidu nebo síranu sodného, který se tvoří jako vedlejší produkt podle obecného schématu:



kde Ar a R mají výše vyznačený význam a X je halogenid nebo síranový ekvivalent.

V poslední době byl sice navržen způsob (DOS č. 2 903 020), podle něhož se alkylace provádí dialkyl-ethery podle schématu:



při němž jako vedlejší produkt vzniká alkohol, který lze z reakční směsi lehce izolovat a využít pro jiné účely, značnou nevýhodou metody je však skutečnost, že reakce probíhá podle dosavadních znalostí jen za katalýzy silně kyselým katexem, jehož tepelná stabilita limituje maximální teplotu reakce, což vede dále k tomu, že v mnoha případech se dosahuje jen velmi nízkých konverzí. To, spolu s nepříteli odlišnými fyzikálními vlastnostmi výchozího substrátu a produktu, v některých případech zcela vylučuje využitelnost způsobu pro průmyslové účely.

Nyní bylo nalezeno, že stejného katalytického efektu lze docílit kyselinou wolframovou, s výhodou zakotvenou na porézním anorganickém nosiči. Tento katalyzátor je tepelně stálý v širokém rozmezí teplot a umožňuje tedy zvýšit pracovní teplotu alkylace do takové oblasti, kdy alkylace probíhá dostatečně rychle, jak je to nezbytné pro průmyslové účely.

Alkoxylfenoly jsou důležité meziprodukty pro syntézu řady farmaceutických přípravků, vonných látek a barviv.

Způsob podle vynálezu je blíže popsán následujícími příklady.

Příklad 1

Do autoklávu o objemu 0,3 l vybaveného elektromagnetickým míchadlem a armaturami nezbytnými pro práci za tlaku bylo předloženo 5 g jemně rozdrčené kyseliny wolframové a 20 g pyrokatechinu a autokláv byl uzavřen. Po evakuaci bylo pak do něj z tlakového zásobníku napuštěno 120 g dimethyletheru a obsah byl za míchání vyhřát na teplotu 200 °C. Při této teplotě byl obsah autoklávu míchán 7 hodin. Potom byl ochlazen na normální teplotu, přebytečný dimethylether byl odpuštěn a netěkavý zbytek byl vyjmut. Organická část zbytku byla rozpuštěna ethylalkoholem a její složení bylo analyzováno plynovou chromatografií. Metodou vnitřního standardu bylo zjištěno, že zbytek obsahoval celkem 11 g 2-methoxyfenolu (guajakolu).

Příklad 2

265 264

Bylo sestaveno zařízení sestávající z vysokotlaké trubky o vnitřním průměru 27 mm a délce 300 mm, která na obou koncích vybavena přírubami s přívodní a odvodní ocelovou kapilárou. Trubka, která sloužila jako reaktor byla umístěna do elektrické pícky, která umožňovala vyhřívání trubky na teplotu do 200 °C s přesností regulace ± 1 °C. Před vlastním pokusem byl reaktor zaplněn katalyzátorem tvarovaným do podoby Rašigových kroužků o průměru 5 mm, který obsahoval 5 % kyseliny wolframové, a čistým rozpouštědlem (diethyletherem). Pro přívod reakční směsi sloužila spodní ocelová kapilára, která byla spojena s dávkovacím pístovým mikročerpádlem a zásobní nádobou pro výchozí reakční směs. Odvod směsi byl zajišťován kapilárou na opačném (horním) konci reaktoru, která nejdříve procházela nádobou s vodou o teplotě 20 °C, pak regulačním ventilem k redukci tlaku a ústila do zásobníku produktu.

Při vlastním pokusu byl regulační ventil nastaven na tlak 5,0 MPa, obsah reaktoru vyhřát na teplotu 220 °C a pak byla přes reaktor čerpána reakční směs obsahující 10 % pyrokatechinu rychlostí 17 ml za hodinu. Po ustálení stavu (dvanácti hodinách provozu) bylo plynovou chromatografií analyzováno složení výstupního proudu a bylo zjištěno, že obsahuje 6,23 %-ethoxyfenolu (guaetholu).

Příklad 3

Pokus uvedený v příkladu dvě byl opakován s tím rozdílem, že namísto diethyletheru byl jako rozpouštědlo a reakční agens použit diisopropylether, reaktor byl vyhříván na teplotu 270 °C a rychlost průtoku byla zvýšena na 30 ml/hod. Po ustálení obsahoval směs opouštějící reaktor 5,83 % 2-isopropoxyfenolu.

Příklad 4

Pokus popsany v příkladu dvě byl opakován s tím rozdílem, že jako ether byl použit n-butylether, alkylace byla prováděna

při teplotě 280 °C, tlak v reaktoru byl 2,0 MPa a průtoková rychlost byla dále zvýšena na 40 ml/hod. Po ustálení stavu obsahovala reakční směs na výstupu z reaktoru 4,96 % 2-butoxy-fenolu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy alkoxyfenolů obecného vzorce HO-Ar-OR, kde R je alkyl C₁ až C₄, případně rozvětvený a Ar je arylen, působením symetrických dialkyletherů, vyznačený tím, že reakce se katalyzuje kyselinou wolframovou, volnou, případně nanesenou na nosiči za teploty 100 až 300 °C, a výhodou 180 až 280 °C.