

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

87314

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.06.73 (P. 163 183)

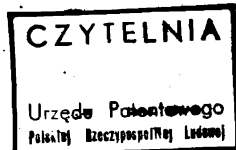
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976

MKP C07c 47/54

Int. Cl.² C07C 47/54



Twórcy wynalazku: Zdzisław Bruszewski, Anita Inowolska, Wojciech Kulicki,
Grażyna Tobiś

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Organicznej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania aldehydu m-bromobenzoowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aldehydu m-bromobenzoowego przez bromowanie aldehydu benzoowego w obecności kwasu Lewisa.

Znany sposób bromowania aldehydu benzoowego, opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3013079, polega na utworzeniu połączenia kompleksowego aldehydu z jednym z kwasów Lewisa, np.: chlorkiem glinu i działaniu na kompleks bromem cząsteczkowym w temperaturze pokojowej. Po zbromowaniu pierścienia w pozycji meta utworzony bromozwiązek poddaje się hydrolizie, w celu rozłożenia połączenia kompleksowego i uwolnienia grupy aldehydowej. Hydrolizę według znanej metody dokonuje się przez zadanie stałej mieszaniny poreakcyjnej roztworem kwasu solnego w temperaturze około 0°C.

Znana metoda stanowi duże uproszczenie w stosunku do innych znanych metod wytwarzania aldehydu m-bromobenzoowego, które wprowadzają brom do pierścienia aromatycznego poprzez nitrowanie, redukcję grupy nitrowej i wymianę grupy aminowej na brom za pomocą reakcji Sandmayera. Jednak stosowanie tej postępowej metody jest ograniczone tylko do skali laboratoryjnej, gdyż połączenie kompleksowe aldehydu benzoowego z kwasem Lewisa posiada konsystencję stałą, a więc proces bromowania z konieczności zachodzi w fazie stałej, z małą wydajnością rzędu 50%. Z uwagi na utrudnione mieszanie w czasie bromowania następują lokalne przegrzania, w wyniku czego mieszanina ulega częściowemu zwęgleniu, co powoduje znaczne obniżenie wydajności.

Celem wynalazku jest modyfikacja sposobu bromowania aldehydu benzoowego, umożliwiającą prowadzenie procesu w dużej skali technicznej z prawie ilościową wydajnością. Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeżeli bromowanie prowadzi się w roztworze rozpuszczalnika, takiego jak: kwas alifatyczny, węglowodór alifatyczny, ewentualnie chlorowcowany lub w mieszaninie takich rozpuszczalników, w granicach temperatur 20–150°C, po czym zbromowany kompleks poddaje się hydrolizie wodą.

Ponadto stwierdzono, że aby mieszaninę reakcyjną utrzymać w stanie ciekłym, konieczne jest zachowanie odpowiedniego stosunku molowego reagentów, tj. aldehydu, kwasu Lewisa do rozpuszczalnika. Stosunek ten wynosi jak 1 : n : (n-1), gdzie n = liczba moli kwasu Lewisa, przy czym korzystnie jest, gdy n zawiera się w granicach 1,5–3.

Jako rozpuszczalnik stosowany w sposobie według wynalazku należy używać związków, które same nie ulegają bromowaniu, a jednocześnie nie powodują rozkładu związku kompleksowego aldehyd — kwas Lewisa, bowiem rozpad kompleksu powoduje zmianę kierunku bromowania.

Jako dogodne do tego celu rozpuszczalniki należy wymienić: kwas octowy, zwłaszcza lodowaty, chloroform, heksan.

Według wynalazku, w celu wytworzenia roztworu kompleksu aldehydu z kwasem Lewisa dodaje się do rozpuszczalnika kwas Lewisa, a następnie aldehyd benzoesowy. Całość chłodzi się tak, aby temperatura nie przekraczała 60°C . Do otrzymanego roztworu wprowadza się brom podczas energicznego mieszania. Po zakończeniu reakcji bromowania, mieszaninę zadaje się wodą i oddziela surowy aldehyd m-bromobenzoesowy.

Proces według wynalazku charakteryzuje się prostymi operacjami, łatwo dającymi prowadzić się na dużą skalę techniczną.

Przykład I. W reaktorze o pojemności 50 l wyposażonym w chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne umieszcza się 90 moli ($5,40\text{ kg} = 5,15\text{ l}$) lodowatego kwasu octowego i dodaje przy mieszaniu 150 moli ($24,35\text{ kg}$) bezwodnego chlorku żelazowego, a następnie 60 moli ($6,37\text{ kg} = 6,06\text{ l}$) aldehydu benzoesowego. Roztwór utworzonego kompleksu aldehydu benzoesowego z chlorkiem żelazowym, w bezwodnym kwasie octowym, miesza się przez 1 godzinę, a następnie dodaje się w trzech porcjach w odstępach 0,5 godziny, 60 moli ($9,59\text{ kg} = 3,07\text{ l}$) bromu. Zbromowany kompleks miesza się jeszcze przez 2 godziny i hydrolizuje wodą. Po odmyciu wodą chlorku żelazowego i kwasu octowego otrzymuje się $10,76\text{ kg}$ (97%) surowego aldehydu m-bromobenzoesowego. Surowy produkt oczyszcza się przez destylację próżniową.

Przykład II. W reaktorze o pojemności 50 l wyposażonym w chłodnicę zwrotną, termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne umieszcza się 30 moli ($1,80\text{ kg} = 1,72\text{ l}$) lodowatego kwasu octowego, 60 moli ($6,37\text{ kg} = 6,06\text{ l}$) aldehydu benzoesowego i dodaje przy mieszaniu 90 moli ($14,61\text{ kg}$) bezwodnego chlorku żelazowego. Roztwór utworzonego kompleksu aldehydu benzoesowego z chlorkiem żelazowym, w bezwodnym kwasie octowym miesza się przez 1 godzinę, a następnie wkrapla się w ciągu 2 godzin 60 moli ($9,59\text{ kg} = 4,07\text{ l}$) bromu. Zbromowany kompleks miesza się jeszcze przez 2 godziny i hydrolizuje 20 l wody. Otrzymuje się $10,32\text{ kg}$ (93%) surowego aldehydu m-bromobenzoesowego.

Przykład III. Do mieszaniny 1 mola aldehydu benzoesowego, 3 moli bezwodnego chlorku żelazowego i 2 moli chloroformu wkrapla się przy mieszaniu w temperaturze 50°C , 1 mol bromu. Po wkropleniu bromu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 50°C przez 2 godziny i następnie hydrolizuje wodą. Otrzymuje się $0,88\text{ mola}$ surowego aldehydu m-bromobenzoesowego.

Przykład IV. Do mieszaniny 1 mola aldehydu benzoesowego, 4 moli bezwodnego chlorku glinowego i 3 moli heksanu wkrapla się w temperaturze pokojowej 1 mol bromku. Zbromowany kompleks miesza się jeszcze przez 3 godziny i hydrolizuje wodą. Otrzymuje się $0,73\text{ mola}$ surowego aldehydu m-bromobenzoesowego.

Przykład V. Do mieszaniny 1 mola aldehydu benzoesowego, 3 moli bezwodnego chlorku glinowego, 1 mola czterochlorku węgla i 1 mola heptanu wkrapla się przy mieszaniu 1 mol bromu. Po zakończeniu wkraplania bromu, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w czasie 0,5 godziny do wrzenia, a następnie hydrolizuje się wodą. Otrzymuje się $0,9\text{ mola}$ surowego aldehydu m-bromobenzoesowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aldehydu m-bromobenzoesowego przez bromowanie bromem elementarnym związku kompleksowego utworzonego z aldehydu benzoesowego i kwasu Lewisa i hydrolizę zbromowanego kompleksu, z n a m i e n n y t y m, że bromowanie prowadzi się w roztworze rozpuszczalnika takiego jak: kwas alifatyczny, węglowodór alifatyczny ewentualnie chlorowcowany lub w mieszaninie takich rozpuszczalników w granicach temperatur $20\text{--}150^{\circ}\text{C}$, przy czym stosunek molowy reagentów, tj. aldehydu benzoesowego, kwasu Lewisa do rozpuszczalnika wynosi jak $1 : n : (n-1)$, gdzie n oznacza liczbę moli kwasu Lewisa, przy czym korzystnie jest gdy n waha się w granicach $1,5\text{--}3$.