

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

117835

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.06.78 (P. 207887)

Pierwszeństwo: 27.06.77 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 21.05.79

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1983

Int. Cl.⁸
C07C 50/04

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Rhone-Poulenc Industries, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania parabenzochinonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania parabenzochinonu przez utlenianie fenolu tlenem lub gazem zawierającym tlen.

Parabenzochinon, nazywamy w dalszym ciągu poprostu benzochinonem, jest produktem organicznym szczególnie ważnym z punktu widzenia przemysłowego, gdyż pozwala poprzez uwodornianie dojść do hydrochinonu używanego zwłaszcza w przemyśle fotograficznym.

Zaproponowano liczne sposoby wytwarzania hydrochinonu z fenolu.

W sposobach tych posługiwano się metodą hydroksylowania fenolu głównie za pomocą samej wody utlenionej lub za pomocą organicznych kwasów nadtlenowych takich jak kwas nadoctowy i kwas nadmśrowkowy wytwarzanych „in situ” z wody utlenionej i kwasu karboksylowego.

Sposoby te we wszystkich przypadkach prowadzą do wspólnego tworzenia się hydrochinonu i pirokatechiny, przy czym ten ostatni produkt otrzymuje się w przeważającej ilości. Niektóre z tych sposobów hydroksylowania za pomocą wody utlenionej wzbudziły duże zainteresowanie i stały się przedmiotem wykorzystania przemysłowego do produkcji dwufenoli. Poszukiwano sposobu pozwalającego selektywnie otrzymywać hydrochinon z fenolu tak, żeby ograniczyć a nawet całkowicie uniknąć tworzenia się innych dwufenoli a zwłaszcza pirokatechiny. Selektywne utlenianie fenolu do parabenzochinonu za pomocą cząsteczkowego

2

tleny lub gazy zawierającego tlen wydaje się być środkiem do rozwiązania tego problemu.

Tak więc we francuskim opisie patentowym 2245602 opisano sposób wytwarzania benzochinonów z różnych fenoli a zwłaszcza benzochinonu z fenolu poprzez utlenianie tlenem cząsteczkowym lub zawierającym tlen gazem (na przykład powietrzem) w obecności katalizatora zawierającego miedź i jako ligand chlor, brom, jod, tiocyjanian, cyjanian lub cyjanuran w rozpuszczalniku polarnym.

Chociaż miedź metaliczna mogłaby być użyta w warunkach pozwalających na jej utlenienie do jonów miedziawych lub miedziowych to jednak przeważnie stosuje się sole miedzi a zwłaszcza halogenki miedziawe lub miedziowe a w szczególności chlorek miedziowy.

Wydajności uzyskane według tego rozwiązania wynoszą od 37 do 99%, lecz nie zostało ustalone do czego one się odnoszą ani nie podano poziomu transformacji produktu wyjściowego. Nie można tego obliczyć, ponieważ nie został wskazany ciężar produktów wyjściowych i otrzymanych. Nie została również podana czystość produktu finalnego.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 987 068 zaproponowano sposób analogiczny według którego reakcję prowadzi się w obecności soli miedzi w nitylu tworzącym związek kompleksowy z solą miedzi.

Chociaż sposoby te zapewniają na ogół dobry

stopień przemiany fenolu i interesujące, przemysłowo wydajności benzoichinonu to jednak stwierdzono, że gdy reakcję przeprowadza się w reaktorze wykonanym z materiału nieobojętnego względem środowiska reakcji (to znaczy w aparacie ze stali lub żelaza) wówczas jego ścianki są szybko korodowane i to w takim stopniu, że praktycznie biorąc przemysłowe wykorzystanie takiego sposobu jest niemożliwe.

Z drugiej strony stwierdzono, że jeśli stosuje się aparaturę wykonaną z materiału obojętnego względem środowiska reakcji jak na przykład reaktory z metalu emaliowanego lub z tantalu, to utlenianie fenolu nie zachodzi gdy reakcję prowadzi się w obecności jonów miedziowych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania para-benzochinonu przez utlenianie fenolu cząsteczkowym tlenem lub zawierającym tlen gazem w fazie ciekłej wobec jonów miedziowych lub miedziowych, który znamieny jest tym, że reakcję przeprowadza się w obecności wolnego metalu, wybranego z grupy obejmującej nikiel, żelazo, cynę, kobalt, chrom, molibden, magnez i miedź. Postać, w jakiej użyty został wolny metal, nie jest czynnikiem krytycznym. Przeważnie stosuje się metal w postaci rozdrobnionej na przykład w postaci granulek, proszku lub wiórów.

Reakcję przeprowadza się w aparaturze wykonanej z materiału obojętnego względem środowiska reakcji.

Reakcję przeprowadza się w rozpuszczalniku polarnym wybranym z grupy obejmującej nityle, nuzsze alkohole alifatyczne (alkohole o 1-4 atomach węgla), amidy, pochodne amin drugorzędowych oraz sulfotlenki. Spośród tych rozpuszczalników szczególnie korzystne są rozpuszczalniki z grupy obejmującej acetonitryl, metanol, dwumetyloformamid oraz sulfotlenek dwumetylowy.

Jako źródło jonów miedziowych lub miedziowych można zastosować różne sole miedzi jednakże najkorzystniejsze są halogenki miedzi a w szczególności chlorki miedziawe lub miedziowe oraz azotan miedzi.

Stwierdzono, że gdy jako katalizator stosuje się pochodne miedziawe takie jak Cu_2Cl_2 to wtedy obecność któregośkolwiek z wyżej wymienionych wolnych metali pozwala (przy zachowaniu takich samych parametrów) otrzymać zwiększone stopnie przemiany fenolu co polepsza wydajność reakcji.

Ilość katalizatora zawierającego miedź, wyrażona liczbą jonów miedzi na mol fenolu, może zmieniać się w szerokim zakresie. Korzystnie ilość ta wynosi od 0,01 do 5 jonów miedzi na mol fenolu, jednakże z praktycznego punktu widzenia nie jest pożądane wprowadzanie katalizatora w ilości większej niż 1 jon miedzi na mol fenolu. Przeważnie używa się od 0,02 do 1 jonu miedzi na mol fenolu.

Ilość metalu wchodzącego w związek z miedzią wynosi przeważnie od 0,1 do 10 gramoatomów na jon miedzi a korzystnie od 0,1 do 1 gramoatomu na jon miedzi.

Spośród tych metali najkorzystniej jest stosować nikiel, żelazo oraz miedź. Temperaturę, w której przeprowadza się reakcję, można zmieniać w sze-

rokin zakresie. Odpowiednia jest temperatura od 10 do 120°C a korzystnie od 20 do 100°C. Utlenianie przeprowadza się pod ciśnieniem cząsteczkowym tlenu wynoszącym co najmniej 0,5 MPa. Chociaż nie ma górnej krytycznej granicy ciśnienia to w praktyce nie stosuje się cząstkowych ciśnień tlenu wyższych od 10 MPa a korzystnie wyższych od 5 MPa.

Gazem zawierającym tlen cząsteczkowy może być powietrze albo powietrze zubożone lub wzbogacone w tlen albo też mieszaniny tlenu z różnymi gazami obojętnymi.

Stężenie fenolu w rozpuszczalniku nie jest czynnikiem krytycznym i może przybierać wartości różne.

Stwierdzono ponadto, że szczególnie korzystne jest przeprowadzanie sposobu według wynalazku w obecności halogenków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, które to związki zwiększają szybkość reakcji. Korzystnie są nimi fluorki, chlorki i bromki litu, potasu oraz sodu. Ilość tych soli przeważnie wynosi od 0,1 do 5 moli na jon miedzi a korzystnie od 0,5 do 2.

Z praktycznego punktu widzenia reakcję przeprowadza się w aparaturze odpornej na szkodliwe działanie masy reakcyjnej, stosując autoklawy ze stali emaliowanej lub wyłożone tantalem.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do wyłożonego tantalem autoklawu o pojemności 0,5 l i mieszanego przez wstrząsanie ładuje się kolejno 90 ml metanolu, 0,0755 mola fenolu, 0,022 mola CuCl_2 i 0,022 gramoatomu niklu w postaci proszku. Autoklaw zamknięty, wprowadza powietrze aż do osiągnięcia ciśnienia 10 MPa i następnie mieszając ogrzewa jego zawartość w ciągu 2 godzin w temperaturze 65°C. Po ochłodzeniu odgazowuje się mieszaninę reakcyjną, w której za pomocą chromatografii w fazie gazowej oraz polarografii oznacza się pozostały fenol, p-benzochinon oraz w danym wypadku dwufenole.

Stopień przemiany fenolu wynosi w tych warunkach 64% a wydajność benzoichinonu w stosunku do fenolu wynosi 68,5%.

Dla porównania powtórzono powyższą próbę przeprowadzając ją w nieobecność niklu. Po 2 godzinach nie stwierdzono żadnego utlenienia fenolu.

Przykład II. Przeprowadza się reakcję jak w przykładzie I ładując 0,00755 gramoatomu niklu zamiast 0,022. Stopień przemiany fenolu wynosi 49,4%, a wydajność p-benzochinonu 59,5%.

Przykład III. Reakcję przeprowadza się jak w przykładzie I dodając do środowiska reakcji 0,022 mola fluorku litu. Stopień przemiany fenolu wynosi 79,5% a wydajność p-benzochinonu 39%.

Przykład IV. Reakcję przeprowadza się jak w przykładzie I zastępując chlorek miedziowy 0,022 mola azotanu miedziowego i operując w obecności 0,044 mola chlorku litu. Stopień przemiany fenolu wynosi 83% a wydajność p-benzochinonu 47,5%.

Przykład V. Reakcję przeprowadza się jak w przykładzie I, ale metanol zastępuje się 24 mi-

limetrami acetonitrylu a nikiel zastępuje się za pomocą 0,00475 gramoatomu miedzi metalicznej. Załadowana ilość CuCl_2 wynosi 0,00475 mola. Po 1 godzinie w temperaturze 50°C pod ciśnieniem powietrza 10 MPa stopień przemiany fenolu wynosi 78% a wydajność p-benzochinonu 56%. Dla porównania powtórzono tę próbę przeprowadzając reakcję w nieobecności metalicznej miedzi.

Po upływie 1 godziny stopień przemiany fenolu wynosił 9% i nie utworzył się p-benzochinon.

Przykład VI. Do autoklawu z przykładu I ładuje się 90 ml acetonitrylu, 0,0755 mola fenolu, 0,022 mola CuCl_2 oraz 0,022 gramoatomu metalicznego żelaza. Po upływie 2 godzin w temperaturze 65°C pod ciśnieniem powietrza wynoszącym 10 MPa stopień przemiany fenolu wynosi 100%, a wydajność p-benzochinonu wynosi 68%.

Przykłady VII—X. Reakcję przeprowadza się w warunkach przykładu I w obecności różnych metali oraz chlorku litu (0,044 mola). Wyniki są przedstawione w poniższej tablicy:

Przy- kład	Metal		Stopień prze- miany fenolu %	Wydaj- ność benzo- chinonu %
	Rodzaj	Ilość w gramo- atomach		
VII	Ni	0,022	98,5	64
VIII	Co	"	100	68
IX	Cr	"	98,7	65
X	Mg	"	96,7	65

Przykłady XI—XII. Reakcję przeprowadza się w warunkach przykładu VI zastępując żelazo cyną i niklem. Stopnie przemiany wynoszą 100% w obu przypadkach a wydajności benzochinonu odpowiednio 49% i 63%.

Przykłady XIII—XIV. Do autoklawu opisanego w przykładzie I ładuje się 40 ml acetonitrylu, 0,085 mola fenolu, 0,0056 mola chlorku miedziawego oraz 0,0056 gramoatomu niklu. Po jednej godzinie w temperaturze 50°C pod ciśnieniem powietrza 10 MPa stopień przemiany fenolu wynosi 67% a wydajność p-benzochinonu w stosunku do przekształconego fenolu wynosi 53,5%.

Jeśli reakcję przeprowadza się przy takich samych parametrach ale w nieobecności niklu to

stopień przemiany fenolu wynosi 56,5% a wydajność p-benzochinonu 52%.

Przykład XV. Reakcję przeprowadza się jak w przykładzie VI w temperaturze 70°C zastępując acetonitryl 90 ml dwumetyloformamidu. Stopień przemiany fenolu wynosi 63% a wydajność p-benzochinonu 49%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania p-benzochinonu poprzez utlenianie fenolu cząsteczkowym tlenem lub gazem zawierającym tlen w fazie ciekłej wobec jonów miedziawych lub miedziowych, **znamienny tym**, że reakcję przeprowadza się w obecności wolnego metalu wybranego z grupy obejmującej nikiel, żelazo, cynę, kobalt, chrom, molibden, magnez i miedź.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności jonów miedzi w postaci chlorku miedziowego lub miedziawego albo azotanu miedziowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku ilości jonów miedzi na mol fenolu wynoszącym 0,01 do 5.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku ilości wolnego metalu wyrażonej w gramoatomach metalu na jon miedzi wynoszącej 0,1 do 10.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję przeprowadza się w obecności halogenku metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy stosunku ilości halogenku metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych wynoszącym od 0,1 do 5 moli na jon miedzi.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako halogenek metalu alkalicznego stosuje się chlorek litu lub fluorek litu.

8. Sposób według zastrz. 1 lub 5, **znamienny tym**, że reakcję przeprowadza się w obojętnym rozpuszczalniku wybranym z grupy obejmującej metanol, acetonitryl, dwumetyloformamid i siłfotlenek dwumetylowy.

9. Sposób według zastrz. 1 lub 5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze $10-120^\circ\text{C}$ przy cząstkowym ciśnieniu tlenu od 0,5—10 MPa.