

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66619

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.III.1969 (P 129 855)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1973

Kl. 12q,14/04

MKP C07c 41/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Konrad Sawicki, Barbara Dąbrowska, Andrzej Bendowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania o-alkoksyfenoli

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania o-alkoksyfenoli o długości łańcucha alkilowego $C_3 - C_5$.

Znane sposoby otrzymywania o-alkoksynitrobenzenów polegają między innymi na reakcji o-nitrofenoli z halogenkami alkilów w środowisku alkalicznym, w podwyższonej temperaturze pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem.

Procesy wytwarzania o-alkoksynitrobenzenów, w których używane są halogenki alkilu lub ciekły dwutlenek azotu są niedogodne ze względu na niedostępność surowców lub trudności technologiczne.

Sposób według wynalazku polega na transesteryfikacji metylowych lub etylowych eterów o-nitrofenolu za pomocą alkoholu o długości łańcucha $C_3 - C_5$ w środowisku alkalicznym, w obecności środków przeciwdziałających redukcji, takich jak kwaśne lub obojętne siarczyny metali alkalicznych, tlenki lub wodorotlenki manganu albo tlenki lub wodorotlenki miedzi bądź też przy zastosowaniu przepływu powietrza przez mieszaninę reakcyjną. Reakcję prowadzi się w nadmiarze alkoholu o długości łańcucha $C_3 - C_5$ w obecności od 0,1 mola do 2 moli wodorotlenku metalu alkalicznego i od 0,1 mola do 1,5 mola środka przeciwdziałającego redukcji na 1 mol wyjściowego o-nitroanizolu lub o-nitrofenetolu.

Proces według wynalazku prowadzony jest w temperaturze $50^\circ - 120^\circ C$ pod normalnym lub zwiększo-

2

nym ciśnieniem. Temperatura prowadzenia procesu jest uzależniona od użytego alkoholu i odpowiada temperaturze wrzenia tego alkoholu. Po zobojętnieniu mieszaniny reakcyjnej, oddzieleniu osadu i oddestylowaniu nieprzereagowanego alkoholu tak wyodrębniony i ewentualnie oczyszczony przez destylację o-alkoksynitrobenzen poddaje się redukcji znanymi sposobami do o-alkoksyaniliny, którą następnie drogą dwuazowania i hydrolizy soli dwuazowej przekształca w o-alkoksyfenol.

Przykład I. Do reaktora wprowadza się 1 500 kg alkoholu izopropylowego i 20 kg ługu sodowego. Po rozpuszczeniu ługu w temperaturze wrzenia podczas mieszania wprowadza się 22 kg wodorotlenku miedziowego i 76,5 kg o-nitroanizolu. Masę reakcyjną ogrzewa się przy mieszaniu w temperaturze wrzenia w ciągu 5 godzin. Po oziębieniu mieszaninę zobojętnia się kwasem siarkowym, oddziela osad i oddestylowuje alkohol izopropylowy. Surowy produkt oczyszcza się ewentualnie przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem np. przy 17 mm Hg w temperaturze $144 - 146^\circ C$ otrzymując 77 kg o-izopropoksynitrobenzen. Surowy lub oczyszczony produkt poddaje się redukcji siarczkiem sodowym w środowisku wodnym. Otrzymaną o-izopropoksyanilinę destyluje się z parą wodną i poddaje dwuazowaniu w temperaturze $0 - 30^\circ C$. Po rozkładzie soli dwuazowej, otrzymuje się drogą destylacji z parą wodną o-izopropoksyfenol o temperaturze wrze-

nia 100°—102°C przy 11 mm Hg. Wydajność procesu 50%.

Przykład II. Przy zachowaniu pozostałych proporcji i operacji jak w przykładzie I zamiast wodorotlenku miedziowego do reaktora wprowadza się 48,5 kg dwuwodnego siarczanu sodowego. Po zakończeniu reakcji otrzymuje się 36 kg o-izopropoksynitrobenzenu, który przerabia się jak w przykładzie I na o-izopropoksyfenol. Wydajność procesu 25%.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I zamiast wodorotlenku miedziowego dodaje się 43,5 kg dwutlenku manganu. Uzyskuje się po reakcji 45 kg o-izopropoksynitrobenzenu, który przerabia się jak w przykładzie I na o-izopropoksyfenol. Wydajność procesu 30%.

Przykład IV. Zamiast wodorotlenku miedziowego przy zachowaniu pozostałych proporcji i operacji jak w przykładzie I podczas reakcji przez masę reakcyjną przepuszcza się powietrze. Uzyskuje się 54 kg o-izopropoksynitrobenzenu, który przerabia się dalej jak w przykładzie I na o-izopropoksyfenol. Wydajność procesu 35%.

Przykład V. Do reaktora wprowadza się 740 kg alkoholu butylowego i 5,6 kg ługu potasowego. W temperaturze 90°C po całkowitym rozpuszczeniu ługu dodaje się 19,4 kg siarczyny potasowej i 30,6 kg o-nitroanizolu. Masę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 85—90°C w ciągu 12 godzin. Po oziębieniu mieszaninę reakcyjną zobojętnia się kwasem

siarkowym, oddziela osad i oddestylowuje alkohol butylowy. Surowy produkt oczyszcza się ewentualnie przez destylację pod ciśnieniem 12 mm Hg w temperaturze 160°C. Dalej postępując jak w przykładzie I otrzymuje się o-butoksyfenol. Wydajność procesu 50%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania o-alkoksyfenoli, **znamienny tym**, że eter metylowy lub etylowy o-nitrofenolu poddaje się transestryfikacji alkoholem alki-
lowym zawierającym 3—5 atomów węgla, w środowisku alkalicznym w obecności środków przeciwdziałających redukcji grupy nitrowej, po czym w otrzymanym o-alkoksynitrobenzenie grupę nitrową redukuje się w sposób znany do grupy aminowej i tę ostatnią wymienia na grupę hydroksylową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że transestryfikację prowadzi się w temperaturze 50—140°C i pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem w nadmiarze alkoholu alkilowego zawierającego 3—5 atomów węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki przeciwdziałające redukcji stosuje się pojedynczo lub w kombinacji kwaśne lub obojętne siarczyny metali alkalicznych, tlenki lub wodorotlenki manganu i miedzi i/lub przepływ powietrza przez mieszaninę reakcyjną.