

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y

PATENTU TYMCZASOWEGO

71399

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,10

Zgłoszono: 04.11.1969 (P. 136 676)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 49/76

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 16.09.1974

Twórcy wynalazku: Jerzy Jabłoński, Jeremiasz Jeszka
Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu
Barwników, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania mono- lub dwuacetylowych pochodnych dwufenylu lub fluorenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mono- lub dwuacetylowych pochodnych dwufenylu lub fluorenu na drodze reakcji Friedel-Crafts'a.

Dotychczas otrzymuje się ketony aromatyczno-alifatyczne metodą Friedel-Crafts'a przez działanie na węglowodór aromatyczny związkiem acetylującym w obecności chlorku glinowego, przy czym znane są następujące sposoby postępowania: dodawanie węglowodoru do mieszaniny związku acetylującego z chlorkiem glinowym, dodawanie chlorku glinowego do mieszaniny węglowodoru ze związkiem acetylującym oraz dodawanie przygotowanego wcześniej kompleksu chlorku glinowego ze związkiem acetylującym do węglowodoru. Proces prowadzi się w różnych temperaturach zawartych w granicach 40–105°C. Otrzymuje się z wydajnością 30–90% mieszaninę mono- i wieloacetylowych pochodnych, zanieczyszczoną przeważnie produktami reakcji ubocznych, zachodzących równolegle z procesem acetylowania. Gdy poddawany reakcji acetylowania węglowodór jest ciałem stałym, stosuje się w znanych sposobach dodawanie węglowodoru do zawiesiny związku acetylującego i chlorku glinowego w rozpuszczalniku organicznym, przy czym w niektórych przypadkach korzystne jest stosowanie jako rozpuszczalnika 1,2-dwuchloroetanu. Związek ten jest jednak czynny chemicznie i powoduje w warunkach reakcji, stosowanych w znanych sposobach, ubocznie alkilowanie węglowodoru.

Sposobem według wynalazku dodaje się roztwór dwufenylu lub fluorenu w 1,2-dwuchloroetanie w temperaturze 0–5°C do sporządzonej uprzednio w temperaturze 0–5°C zawiesiny aktywnego kompleksu chlorku glinowego ze związkiem acetylującym i niewielkim dodatkiem chlorku sodowego w 1,2-dwuchloroetanie. Chlorek glinowy i związek acetylujący używa się w niewielkim nadmiarze w stosunku do związku wyjściowego, a chlorek sodowy stosuje się w ilości równoważnej do ilości nadmiaru chlorku glinowego lub nieco większej. Stosunek wagowy 1,2-dwuchloroetanu do acetylowanego węglowodoru winien w końcowej masie reakcyjnej wynosić 5–7 : 1. Po dodaniu roztworu dwufenylu lub fluorenu w 1,2-dwuchloroetanie do zawiesiny kompleksu aktywnego, miesza się całość w ciągu 2–4 godzin w temperaturze 5–40°C. Temperaturę reakcji i czas jej trwania dobiera się w podanych wyżej granicach w zależności od ilości wprowadzanych grup acetylowych. Również stosunki wagowe poszczególnych składników reakcji uzależnione są od ilości wprowadzanych grup acetylowych.

W przypadku syntezy monoacetylowych pochodnych reakcję prowadzi się w ciągu 4 godzin w temperaturze 5–10°C przy użyciu zawiesiny kompleksu aktywnego, zawierającej dla 1 części wagowej acetylowanego

węglowodoru 2 części wagowe 1,2-dwuchloroetanu, 0,95–2,1 części wagowych chlorku glinowego, 0,53–0,77 części wagowych związku acetylującego i 0,025–0,05 części wagowych chlorku sodowego.

W przypadku syntezy dwuacetylowych pochodnych reakcję prowadzi się w ciągu 2–4 godzin w temperaturze wyższej niż 10°C, korzystnie w temperaturze 30–40°C, przy użyciu zawiesiny kompleksu aktywnego, zawierającej dla 1 części acetylowanego węglowodoru 2 części wagowe 1,2-dwuchloroetanu, 2–4,2 części wagowych chlorku glinowego, 1,1–1,5 części wagowych związku acetylującego i 0,032–0,11 części wagowych chlorku sodowego.

Po zakończeniu reakcji acetylowania wylewa się masę poreakcyjną do lodu z kwasem solnym, oddestylowuje 1,2-dwuchloroetan z parą wodną, przemywa otrzymany produkt wodą i suszy w temperaturze 80–100°C. Otrzymuje się z wydajnością 93–97% pochodne mono- lub dwuacetylowe dwufenylu albo fluorenu o wysokiej zawartości procentowej czystej substancji.

Prowadzenie procesu w wyżej opisany sposób zapewnia bardzo szybki przebieg reakcji acetylowania i natychmiastowe wypadanie kompleksu chlorku glinowego z alkiloaryloketonem, co zapobiega tworzeniu się niepożądanych produktów ubocznych, jak pochodne alkilowe lub produkty polimeryzacji oraz umożliwia otrzymywanie w sposób selektywny pochodnych mono- lub dwuacetylowych. Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe a temperatura wyrażona jest w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 73 części chlorku glinowego miesza się z 200 częściami 1,2-dwuchloroetanu i dodaje do otrzymanej masy powoli w temperaturze 0–5°C 41 części chlorku acetylu oraz 2 części chlorku sodowego. Do sporządzonej w ten sposób zawiesiny wkrapla się w temperaturze nie przekraczającej 5°C 77 części dwufenylu rozpuszczonego w 200 częściach 1,2-dwuchloroetanu. Po dodaniu całej ilości węglowodoru miesza się masę reakcyjną w ciągu 4 godzin w temperaturze 8°C, wylewa do lodu z kwasem solnym i oddestylowuje 1,2-dwuchloroetan z parą wodną. Produkt przemywa się wodą i suszy w temperaturze 80–100°C. Otrzymuje się 94 części 97% 4-acetylodwufenylu o temperaturze topnienia 119–122°C.

Przykład II. Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, przy użyciu zawiesiny kompleksu aktywnego, zawierającej 173 części chlorku glinowego, 200 części 1,2-dwuchloroetanu, 98 części chlorku acetylu i 2,5 części chlorku sodowego. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 4 godzin w temperaturze 30°C. Otrzymuje się 115 części 97% 4,4'-dwuacetylodwufenylu o temperaturze topnienia 176–182°C.

Przykład III. Do 200 części 1,2-dwuchloroetanu dodaje się kolejno w temperaturze 0°C najpierw 113 części chlorku glinowego, a następnie 60 części chlorku acetylu i 5 części chlorku sodowego, po czym wkrapla się do otrzymanej zawiesiny w temperaturze nie przekraczającej 5°C 100 części fluorenu, rozpuszczonego w 500 częściach 1,2-dwuchloroetanu. Po dodaniu całej ilości węglowodoru miesza się masę reakcyjną w ciągu 4 godzin w temperaturze 10°C, wylewa do lodu z kwasem solnym i oddestylowuje 1,2-dwuchloroetan z parą wodną. Produkt przemywa się wodą i suszy w temperaturze 90–100°C. Otrzymuje się 115 części 2-acetylofluorenu o temperaturze topnienia 122–129°C.

Przykład IV. Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie III, przy użyciu zawiesiny kompleksu aktywnego, zawierającej 200 części chlorku glinowego, 200 części 1,2-dwuchloroetanu, 110 części chlorku acetylu i 5,5 części chlorku sodowego. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 2–4 godzin w temperaturze 30°C. Otrzymuje się 148 części 2,7-dwuacetylofluorenu o temperaturze topnienia 165–175°C.

Przykład V. Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie III, przy użyciu zawiesiny kompleksu aktywnego, zawierającej 210 części chlorku glinowego, 200 części 1,2-dwuchloroetanu, 77 części bezwodnika octowego i 5 części chlorku sodowego. Otrzymuje się 110 części 2-acetylofluorenu o temperaturze topnienia 108–123°C.

Przykład VI. Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie III, przy użyciu zawiesiny kompleksu aktywnego, zawierającej 420 części chlorku glinowego, 200 części 1,2-dwuchloroetanu, 150 części bezwodnika octowego i 11 części chlorku sodowego. Masę reakcyjną miesza się w ciągu 2–4 godzin w temperaturze 30°C. Otrzymuje się 148 części 2,7-dwuacetylofluorenu o temperaturze topnienia 166–174°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mono- lub dwuacetylowych pochodnych dwufenylu lub fluorenu na drodze reakcji Friedel-Craftsa, znamienny tym, że roztwór dwufenylu lub fluorenu w 1,2-dwuchloroetanie dodaje się w temperaturze 0–5°C do sporządzonej uprzednio w temperaturze 0–5°C zawiesiny aktywnego kompleksu chlorku glinowego ze związkiem acetylującym i niewielkim dodatkiem chlorku sodowego w 1,2-dwuchloroetanie, przy czym stosunek wagowy 1,2-dwuchloroetanu do acetylowanego węglowodoru powinien w końcowej masie reakcyjnej wynosić 5–7 : 1, po czym miesza się całość w ciągu 2–4 godzin w temperaturze 5–40°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w przypadku syntezy monoacetylowych pochodnych reakcję prowadzi się w temperaturze 5–10°C przy użyciu zawiesiny kompleksu aktywnego, zawierającej dla

1 części wagowej acetylowanego węglowodoru 2 części wagowe 1,2-dwuchloroetanu, 0,95–2,1 części wagowych chlorku glinowego, 0,53–0,77 części wagowych związku acetylującego i 0,025–0,05 części wagowych chlorku sodowego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w przypadku syntezy dwuacetylowych pochodnych reakcję prowadzi się w temperaturze wyższej niż 10°C, korzystnie w temperaturze 30–40°C, przy użyciu zawiesiny kompleksu aktywnego, zawierającej dla 1 części wagowej acetylowanego węglowodoru 2 części wagowe 1,2-dwuchloroetanu, 2–4,2 części wagowych chlorku glinowego, 1,1–1,5 części wagowych związku acetylującego i 0,032–0,11 części wagowych chlorku sodowego.