

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

71 528

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12q,14/02

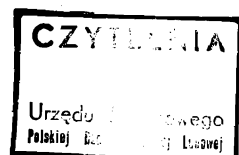
Zgłoszono: 27.05.1970 (P. 140 897)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 39/00

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1974



Twórca wynalazku: Jerzy Gniłka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu
Barwników, Zgierz (Polska)

Sposób wytwarzania rezorcyny i m-aminofenolu na drodze hydrolizy siarczanu m-fenylenodwuaminy

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rezorcyny i m-aminofenolu na drodze hydrolizy siarczanu m-fenylenodwuaminy wobec inhibitorów zapobiegających zesmoleniom.

Rezorcyna stanowi półprodukt w dziedzinie lekkiej syntezy organicznej, przede wszystkim w przemyśle barwnikarskim, farmaceutycznym i gumowym. m-Aminofenol jest używany jako półprodukt do syntezy kwasu p-aminosalicylowego, stanowiącego lek przeciwgruźliczy oraz do syntezy barwników.

Jeden ze znanych sposobów wytwarzania rezorcyny z m-fenylenodwuaminy polega na ogrzewaniu m-fenylenodwuaminy z 10%-owym kwasem solnym w stosunku molowym m-fenylenodwuaminy do kwasu solnego jak 1 : 1,5 w temperaturze 180°C. Sposobem tym otrzymuje się rezorcynę z wydajnością 33,3% obok śladowych ilości m-aminofenolu. Rezorcynę wytwarza się znanym sposobem także przez ogrzewanie m-fenylenodwuaminy z 12,7%-owym kwasem siarkowym w stosunku molowym m-fenylenodwuaminy do kwasu siarkowego jak 1 : 1,6 w rurze tantalowej lub autoklawie ze stali Monela w atmosferze azotu w temperaturze 220°C. Po ekstrakcji eterem otrzymuje się 98%-ową rezorcynę z wydajnością 68,7%.

Otrzymana opisanymi wyżej znanymi sposobami rezorcyna, nie poddawana dodatkowo ekstrakcji eterem, zawiera duże ilości części smolistych.

m-Aminofenol wytwarza się w technice znanymi sposobami działaniem chlorku amonowego i amoniaku na rezorcynę bądź działaniem ługu sodowego na suchy kwas metanilowy lub jego sól sodową metodą stopową.

Istota wynalazku polega na jednoczesnym wytwarzaniu rezorcyny i m-aminofenolu prostym sposobem, polegającym na ogrzewaniu 1 mola siarczanu m-fenylenodwuaminy z 1 molem kwasu siarkowego w postaci 10%-owego wodnego roztworu w obecności hydrochinonu lub jego monoeteru benzylowego jako inhibitorów zapobiegających zesmoleniom, użytych w ilości do 0,1% wagowych w stosunku do ilości reagującej m-fenylenodwuaminy. Reakcję hydrolizy prowadzi się w temperaturze 200–220°C.

Uzyskany siarczan m-aminofenolu jest zanieczyszczony związkami wyjściowymi, w związku z czym przeprowadza się go, po wyodrębnieniu z masy poreakcyjnej przez odsączenie, przy pomocy sody w wolną aminę, którą oczyszcza się przez krystalizację z wody. Rezorcynę ekstrahuje się z przesączu pozostałego po oddzieleniu m-aminofenolu octanem butylu, oddestylowuje rozpuszczalnik pod próżnią i krystalizuje otrzymaną w ten sposób surową rezorcynę z chlorobenzenu. Odcieki po krystalizacji używa się do następnej partii hydrolizy.

Zamiast opisanego powyżej sposobu wyodrębniania rezorcyny z przesączu pozostałego po oddzieleniu m-aminofenolu można również odparować ten przesącz do sucha i wydzielić rezorcynę na drodze ekstrakcji chlorobenzenem. W wyniku przeprowadzonego w ten sposób procesu otrzymuje się rezorcynę z wydajnością powyżej 70% obok m-aminofenolu, uzyskiwanego z wydajnością około 15%.

Przemysłowy sposób jednoczesnego wytwarzania rezorcyny i m-aminofenolu nie był dotychczas znany.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których części oznaczają części wagowe, a temperatura jest podana w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 206 części siarczanu m-fenyleneodwuaminy wsypuje się do 1000 części 10%-owego kwasu siarkowego, dodaje 0,2 części hydrochinonu i ogrzewa w ciągu 4 godzin w autoklawie wyołowionym lub ze stali Monela w temperaturze 210–220° pod ciśnieniem około 23 atmosfer, po czym chłodzi się całość do temperatury 120° i oddestylowuje 700 części wody, a następnie chłodzi pozostałą masę do temperatury 20° i odsącza siarczan m-aminofenolu wraz z zanieczyszczeniami. Z przesączu ekstrahuje się rezorcynę dwukrotnie 300 częściami octanu butylu, oddestylowuje rozpuszczalnik pod próżnią i krystalizuje otrzymaną surową rezorcynę z chlorobenzenem w stosunku wagowym 1:8. Otrzymuje się 80 części rezorcyny o temperaturze topnienia 109,5–110,3°, co stanowi 70% wydajności.

Osad siarczanu m-aminofenolu rozpuszcza się na gorąco w 100 częściach wody, dodaje 1 część węgla aktywnego i sączy. Przesącz alkalizuje się 10%-owym roztworem sody do pH = 8,5 i chłodzi do temperatury pokojowej. Wykryształizowany m-aminofenol odsącza się i suszy. Otrzymuje się 16 części produktu o temperaturze topnienia 121–123°. Wydajność wynosi 15%.

Przykład II. Proces otrzymywania rezorcyny prowadzi się sposobem opisanym w przykładzie I, przy czym zamiast 0,2 części hydrochinonu używa się 0,2 części jego monoeteru benzyłowego, a przesącz po usunięciu siarczanu m-aminofenolu odparowuje się do sucha i ekstrahuje dwukrotnie wrzącym chlorobenzenem, stosując do każdej ekstrakcji po 6 l rozpuszczalnika. Otrzymuje się 80 części rezorcyny o temperaturze topnienia 109,5–110,3°, co stanowi 70% wydajności.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania rezorcyny i m-aminofenolu na drodze hydrolizy siarczanu m-fenyleneodwuaminy w temperaturze 200–220° za pomocą kwasu siarkowego, znamienny tym, że syntezę rezorcyny i m-aminofenolu prowadzi się jednocześnie, działając na 1 mol siarczanu m-fenyleneodwuaminy 1 molem kwasu siarkowego w postaci 10%-owego wodnego roztworu w obecności do 0,1% wagowych hydrochinonu lub jego monoeteru benzyłowego w stosunku do użytej ilości siarczanu m-fenyleneodwuaminy, po czym po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsącza się z masy poreakcyjnej wykryształizowany siarczan m-aminofenolu, przeprowadza go w wolną aminę, którą oczyszcza się przez krystalizację z wody, a z przesączu pozostałego po oddzieleniu m-aminofenolu ekstrahuje się rezorcynę octanem butylu, oddestylowuje rozpuszczalnik pod próżnią i krystalizuje otrzymaną surową rezorcynę z chlorobenzenem albo przesącz po usunięciu siarczanu m-aminofenolu odparowuje się do sucha i wydziela rezorcynę na drodze ekstrakcji chlorobenzenem.