



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47449

Kl. 12 o, 10
Kl. internat. C 07 c 49/78

Instytut Farmaceutyczny*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania acetofenonu i jego pochodnych

Patent trwa od dnia 17 czerwca 1961 r.

Wynalazek dotyczy otrzymywania acetofenonu i jego pochodnych, a zwłaszcza p-nitroacetofenonu, przez utlenianie grupy etylowej przy pierścieniu benzenowym. Znany sposób utleniania etylobenzenu lub pochodnych np. p-nitroetylobenzenu polega na działaniu nadmanganianem w roztworze zawierającym związki buforowe. Sposób taki opisany jest np. w patencie polskim nr 35876. Daje on wydajność do 60%, jednakże jest kosztowny ze względu na duże zużycie nadmanganianu oraz związków buforowych.

Również znane jest katalityczne utlenianie powietrzem pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym lub tlenem. Jako katalizatory służą tlenki Cu, Cr, Fe lub octany Co i Mn. Sposoby te posiadają na ogół tę wadę, że produkt wymaga oczyszczania od katalizatorów. Znany jest również sposób utleniania p-nitroetyloben-

zenu powietrzem bez użycia katalizatorów (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.674.628) jednak wydajność procesu wynosi tylko 30%.

Stwierdzono, że można utlenić p-nitroetylobenzen tlenem molekularnym bez użycia katalizatora otrzymując p-nitroacetofenon z wydajnością rzędu 50% pod warunkiem nadzwyczaj dokładnego rozdrobnienia wprowadzanego do cieczy gazu, które to rozdrobnienie osiąga się za pomocą znanych płyt porowatych.

Według wynalazku etylobenzen lub jego pochodną utlenia się w trzech okresach. W pierwszym okresie stosuje się powietrze, w drugim tlen, a w trzecim powietrze. Pierwszy okres charakteryzuje się powolnym pochłanianiem tlenu i dlatego nie jest celowe stosowanie tlenu, gdyż wystarczy powietrze. W tym okresie współczynnik załamania światła mieszaniny reakcyjnej maleje, aż do osiągnięcia minimum w końcu okresu. Na przykład w przypadku p-nitroetylobenzenu wartość współczynnika za-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest mgr inż. Edward Walędzia.

łamania światła od wartości początkowej $n_D^{20} = 1,5484$ spada do wartości minimalnej $n_D^{20} =$ około 1,5479 i jeżeli zachowana była temperatura 120—130°, następuje to w ciągu około 2 godzin. Drugi okres, w którym współczynnik załamania światła ponownie wzrasta, charakteryzuje się wzrostem prędkości reakcji, czyli zdolności masy reakcyjnej do reagowania z tlenem i dlatego opłaca się w tym okresie stosować tlen a nie powietrze. Gdy zdolność masy reakcyjnej do pochłaniania tlenu zaczyna się szybko zmniejszać, okres ten jest ukończony. Na przykład w przypadku p-nitroetylobenzenu przy zachowaniu temperatury reakcji 120—130° następuje to po upływie pięciu godzin od początku drugiego okresu. W reakcji powstaje woda, która odchodzi z gazem odlotowym jako para i może być z niego wykroplona. Wykraplanie się wody stanowi wskaźnik przebiegu reakcji, z którego można wnosić o ukończeniu drugiego okresu charakteryzującego się dużą prędkością reakcji. Dalsze prowadzenie reakcji ze stosowaniem tlenu powodowało by zbyt wielką stratę tlenu i dlatego celowe jest w trzecim okresie stosowanie powietrza. Całość procesu złożonego z trzech okresów trwa np. w przypadku p-nitroetylobenzenu przy temperaturze 120 — 130° około 26 godzin, przy czym wydajność p-nitroacetofenonu wynosi około 50% wydajności teoretycznej. Dalsze wprowadzanie powietrza praktycznie już nie podwyższa tej wydajności, wobec czego jest niecelowe.

Jakkolwiek wymienione tu kryterium zakończenia drugiego okresu tj. przejścia od zastosowania tlenu do stosowania powietrza, polega na pomiarze lub obserwacji wykraplającej się wody można po nabyciu doświadczenia polegać jedynie na zmianie zapachu gazów odlotowych, który w końcu drugiego okresu staje się szczególnie charakterystyczny.

Przykład. Przez 151 g p-nitroetylobenzenu ogrzanego do 130° przepuszczano w ciągu 2 godzin powietrze w ilości 30 l/godz., następnie w ciągu 5 godzin przepuszczano tlen techniczny w ilości 15 l/godz., po czym przywrócono przepuszczanie powietrza z poprzednio podaną prędkością. Temperatura utrzymywała się w

granicach 120—130°, a jedynie w końcowych godzinach podwyższono ją przekraczając 130°. Po upływie około 26 godzin konwersja na p-nitroacetofenon wynosiła około 50%, a na kwas p-nitrobenzoesowy około 3%. Mieszaninę reakcyjną ostudzono do około 80°, wylano do równej objętości wody o tej samej temperaturze i odkwaszono 10%-owym roztworem węglaanu sodowego przy silnym mieszaniu do pH 8,5. Z oddzielonej warstwy wodnej osiągnięto przez zakwaszenie około 3 g kwasu p-nitrobenzoesowego. Odkwaszono mieszaninę reakcyjną, oziębiono do -10°, mieszając ją od czasu do czasu oraz odsączono wykrystalizowany p-nitroacetofenon, który przemyto etanolem. Z odsączonego ługu macierzystego zregenerowano przez destylację w próżni poniżej 10 mm Hg nieprzereagowany p-nitroetylobenzen, a z pozostałości podestylacyjnej drugą frakcję p-nitroacetofenonu. Wydajność p-nitroacetofenonu wyniosła łącznie około 50%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania acetofenonu i jego pochodnych zwłaszcza p-nitroacetofenonu przez utlenianie grupy etylowej przy pierścieniu benzenowym tlenem molekularnym bez katalizatorów, znamieny tym, że proces utleniania prowadzi się przy temperaturze 100—150° zwłaszcza 120—130° w trzech okresach, stosując w pierwszym powietrze, w drugim tlen i w trzecim powietrze wprowadzone do masy reakcyjnej w stanie rozdrobnionym przy użyciu znanych płyt porowatych, przy czym pierwszy okres kończy się przy osiągnięciu minimum wartości współczynnika załamania światła, a drugi przy zaobserwowaniu szybkiego spadku zdolności masy reakcyjnej do pochłaniania tlenu, przy czym w przypadku n-nitrobenzenu utlenianie w okresie pierwszym prowadzi się w ciągu około 2 godzin, w drugim około 5 godzin, a całość procesu w ciągu około 26 godzin.

Instytut Farmaceutyczny

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy