



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 5/02

Zgłoszono: 07.XI.1967 (P 123 434)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 c, 31/02

Opublikowano: 25.VI.1971

UKD

Twórca wynalazku: Czesław Osnowski

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób wydzielania 2, 4, 2', 4', 2'' – pięciometoksytrójfenylokarbinolu z mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w syntezie Grignard'a z 2,4-dwumetoksyjodobenzenu i o-metoksybenzoesanu metylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania 2,4,2',4',2''-pięciometoksytrójfenylokarbinolu z mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w znanej syntezie Grignard'a z 2,4-dwumetoksyjodobenzenu i o-metoksybenzoesanu metylu. (H. Kaufmann — Ber. 46.3801; H. Lund — J. Am. Chem. Soc. 49.1346; Acta Chimica 9.183.1964 r.). Tę znaną syntezę prowadzi się w środowisku absolutnego eteru, po czym produkt wydziela się przez poddanie hydrolizie powstałego jodku pięciometoksytrójfenylokarbinolomagnezowego rozcieńczonym kwasem octowym dodawanym małymi porcjami do mieszaniny poreakcyjnej przy równoczesnym chłodzeniu, następnie oddziela się fazę eterową, oddestylowuje resztki eteru, oleistą pozostałość rozpuszcza się w alkoholu i krystalizuje z roztworu alkoholowego zalkalizowanego amoniakiem.

Powyższa metoda posiada szereg istotnych niedogodności. 2,4,2',4',2''-pięciometoksytrójfenylokarbinol jest w eterze praktycznie nierozpuszczalny, zaś w obecności kwasu octowego rozpuszcza się bardzo słabo, co stwarza konieczność stosowania w reakcji dużych ilości eteru absolutnego. W eterze tym rozpuszczają się bardzo dobrze również substraty i uboczne produkty syntezy, co utrudnia w dużym stopniu późniejsze wykrystalizowanie produktu. Niedogodnością jest również konieczność stosowania aż 100% nadmiaru 2,4-dwumetoksyjodobenzenu w stosunku do użytej ilości o-metoksybenzoesanu metylu, co powoduje zanieczyszczenie produktu m-dwumetoksybenzenem powstającym w wyniku hydrolizy nieprzereagowanego jodku 2,4-dwumetoksyfenylo-

2

magnezowego. Niedogodności te powodują, że wydajność końcowego produktu krystalicznego wynosi praktycznie zaledwie 20% w stosunku do wydajności teoretycznej w przeliczeniu na użyty o-metoksybenzoesan metylu.

Stwierdzono, że można wyeliminować powyższe niedogodności, jeżeli przed procesem hydrolizy jodek 2,4,2',4',2''-pięciometoksytrójfenylokarbinolo-magnezowy wykrystalizuje się z mieszaniny poreakcyjnej w obecności niewielkich ilości eteru.

Obecność eteru w czasie krystalizacji jest konieczna, gdyż warstwa eterowa chroni wykrystalizowany osad od dostępu powietrza, a tym samym zapobiega niekorzystnym zmianom zabarwienia i konsystencji produktu. Produkt w czasie utleniania zmienia bowiem zabarwienie żółte na brunatne i wykazuje konsystencję oleistą.

Sposobem według wynalazku krystalizację prowadzi się więc pod warstwą eteru, w temperaturze pokojowej lub niższej w czasie 16—24 godzin. Następnie wykrystalizowany osad jodku 2,4,2',4',2''-pięciometoksytrójfenylokarbinolo-magnezowego bez oddzielania od roztworu eterowego hydrolizuje się, otrzymując od razu krystaliczny 2,4,2',4',2''-pięciometoksytrójfenylokarbinol.

Najkorzystniej jest prowadzić hydrolizę jodomagnezowej pochodnej 2,4,2',4',2''-pięciometoksytrójfenylokarbinolu w układzie trójfazowym, przez dodawanie porcjami mieszaniny żółtych kryształów razem z roztworem eterowym do nadmiaru roztworu wodnego kwasu octowego, przy jednoczesnym intensywnym mieszaniu. W tych warunkach zanieczyszczenia organiczne pozostają

w fazie eterowej, magnez i jod w postaci odpowiednich soli rozpuszczają się w fazie wodnej, natomiast 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinol tworzy krystaliczną fazę stałą.

Po odfiltrowaniu i przemyciu kryształów eterem i alkoholem otrzymuje się surowy produkt z wydajnością ponad 50% wydajności teoretycznej obliczonej w stosunku do o-metoksybenzoesanu metylu.

Wydzielanie 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinolu sposobem według wynalazku wykazuje dodatkowo tę zaletę, że sam proces syntezy tego związku można prowadzić w obecności mniejszych ilości eteru, aniżeli w znanych metodach. Eter można więc stosować w takich ilościach, które wystarczą do przykrycia mieszaniny poreakcyjnej warstwą eterową. W ten sposób eliminuje się jednocześnie potrzebę oddestylowywania nadmiaru eteru przed krystalizacją jodomagnezowej pochodnej pięciometoksytryjfenylokarbinolu.

Sposób według wynalazku pozwala zatem na ponad 500-krotny wzrost wielkości szarży produkcyjnej oraz na znaczne zmniejszenie zużycia surowców użytych do syntezy Grignard'a. Wydajność czystego produktu uzyskanego sposobem według wynalazku w stosunku do obydwu substratów wynosi 28,2% wydajności teoretycznej i jest o 61% wyższa od wydajności podanej w literaturze.

Przykład. 225 kg wiórów magnezowych aktywowanych jodem zalewa się 3,0 l absolutnego eteru, dodaje 0,5 kg 2,4-dwumetoksyjodobenzenu, miesza i ogrzewa do słabego wrzenia eteru. Po rozpoczęciu samorzutnej egzotermicznej reakcji przerywa się ogrzewanie i utrzymuje mieszaninę w stanie łagodnego wrzenia, dodając stopniowo dalszą porcję 2,4-dwumetoksyjodobenzenu, w ilości 1,9 kg. Po prawie całkowitym przereagowaniu magnezu dolewa się 2,0 l absolutnego eteru i wygrzewa mieszaninę przez 2 godziny w temperaturze wrzenia, a następnie wkrapla 600 g o-metoksybenzoesanu metylu rozpuszczonego w 1,5 l absolutnego eteru. Mieszaninę utrzymuje się w stanie łagodnego wrzenia jeszcze przez 2 godziny, następnie chłodzi i pozostawia w temperaturze pokojowej lub niższej na okres około 20 godzin, sporadycznie mieszając aż do całkowitego wykrystalizowania żółtego osadu. Osad z roztworem eterowym do-

daje się porcjami po około 0,5 kg do 7,5 kg 10% wodnego roztworu kwasu octowego, przy równoczesnym mieszaniu i chłodzeniu.

Hydrolizę przeprowadza się w temperaturze poniżej 10°C. Mieszaninę filtruje się i przemycia osad na filtrze eterem oraz metanolem. Otrzymuje się około 0,8 kg surowego żółtego 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinolu, który rozpuszcza się na gorąco w 4,0 l benzenu, roztwór filtruje, oddestylowuje z niego około 75% benzenu a pozostałość zadaje 4,0 l metanolu i krystalizuje czysty produkt obniżając powoli temperaturę do około 0°C.

Po odfiltrowaniu i wysuszeniu na powietrzu w temperaturze pokojowej otrzymuje się 0,52 kg białego produktu o temperaturze topnienia 146°C. Produkt ten zabarwia się w środowisku wodnym na kolor czerwono-fioletowy w przedziale pH od 3,4 do 1,2. Wydajność czystego 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinolu wynosi 35,1% wydajności teoretycznej w stosunku do o-metoksybenzoesanu metylu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinolu z mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej w syntezie Grignard'a z 2,4-dwumetoksyjodobenzenu i o-metoksybenzoesanu metylu przez hydrolizę wytworzonego jodku 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinolo-magnezowego rozcieńczonym kwasem octowym i następne oddzielenie fazy eterowej i oczyszczenie produktu na drodze krystalizacji z rozpuszczalników organicznych, **znamienny tym**, że przed hydrolizą wykrystalizowuje się z mieszaniny poreakcyjnej jodek 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinolo-magnezowy, a następnie krystaliczny produkt wraz z warstwą eterową wprowadza się do wodnego roztworu kwasu octowego w celu przeprowadzenia hydrolizy, a otrzymany 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinol oddziela się i oczyszcza w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że krystalizację jodku 2,4,2',4',2''-pięciometoksytryjfenylokarbinolo-magnezowego prowadzi się w temperaturze pokojowej lub niższej.