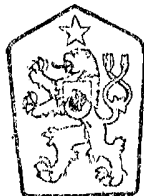


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

255399
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 50/04

(22) Prihlášené 23 09 86
(21) (PV 6822-86.W)

(40) Zverejnené 11 06 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

SÝKORA JÁN doc. ing. CSc., BRATISLAVA (ČSSR),
ENGELBRECHT PETER dipl. chem., LEIPZIG, HENNIG, HORST prof. DrSc.,
LEIPZIG, THOMAS PHILIPP prof. DrSc., LEIPZIG, GLIESING HOLGER,
EBERSBACH (NDR)

(54) **Spôsob prípravy monomérnych benzochinónov oxidáciou mono-
a dimetylsubstituovaných fenolov**

1

2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy monomérnych benzochinónov oxidáciou mono- a dimetylsubstituovaných fenolov. Podstata riešenia spočíva v tom, že roztok $\text{Cu(I)}\text{-Cl}^-$ — substituovaný fenol — acetonitril o koncentráciách Cu(I) $1 : 10^{-2}$ až $1 : 10^{-1}$ mol . dm^{-3} , fenolu $1 : 10^{-1}$ až $2 : 10^{-1}$ mol . dm^{-3} a molárnom pomere $[\text{Cu(I)}] : [\text{Cl}^-]$ rovná sa $1 : 6$ až $1 : 10$ sa oxiduje dykyslíkom za atmosferického tlaku v sklenenom reaktore pri teplote 15 až 40°C počas ožarovania polychromatickým svetlom o vlnovej dĺžke viac ako 320 nm po dobu nad 60 minút.

Vynález sa týka spôsobu prípravy monomérených benzochinónov oxidáciou mono- a dimetylsubstituovaných fenolov za katalytického účinku komplexov medi, umožňujúcou za miernych podmienok získať chinón vo vysokom výťažku a s vysokou selektivitou.

Benzochinóny sa priemyselne využívajú ako oxidačné činidlá, sú medziproduktami pri syntéze mnohých organických látok, po redukcii na hydrochinóny slúžia pri výrobe polymérnych látok, uplatňujú sa ako redukčné činidlá, antioxidanty atď.

Podstatou väčšiny navrhnutých spôsobov prípravy benzochinónov je oxidácia alkylsubstituovaných fenolov vhodným oxidačným činidlom v kondenzovanej fáze za (alebo bez) prítomnosti katalyzátora. Ako oxidačné systémy boli doteraz využité kyselina peroxooctová [Jap. Pat. 55-95231], oxid manganičitý (DOS 502 332), dikyslík v prítomnosti komplexu kobaltu-malcomínu [Jap. Pat. 54-28895] resp. salcomínu (DE 2 460 665 C2; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **86** [1967] 520) a oxidov kovov, peroxidov, peroxokyselín (AO ČSSR 207 934). Nevýhodou uvedených postupov sú predovšetkým nízke výťažky chinónu a vznik vedľajších produktov. Zvýšenie konverzie a selektivity možno dosiahnuť napr. zvýšením teploty; tak napr. kým v systéme dimetylphenol-salcomine-O₂ sa získal za 4 hodiny pri 20 °C 2,6-dimetyl-p-benzochinón v 25,0 %-nom výťažku (AO ČSSR 207 934), pri 65 °C vznikol 2,5-dimetyl-p-benzochinón s 87 %-nou konverziou a 90 %-nou selektivitou (DE 2 460 665 C2). Použitie Cu(II) komplexov s terciárnymi amínmi ako katalyzátorov viedlo za prítomnosti O₂ ku vzniku zmesi polyfenylénéterov a (alebo difenochinónov) (US pat. 3 306 874; US pat. 3 306 875; US pat. 3 210 384); dimérne chinóny vznikajú aj v systéme alkylsubstituovaný fenol — Cu ióny — halogenidové ióny — O₂ (Fr. pat. 1 325 480; DE-OS číslo 2 221 624).

Iné sústavy na báze komplexov medi vyžadujú prácu v autoklávoch za zvýšenej teploty a tlaku; napr. v prípade oxidácie substituovaných fenolov s O₂ v prítomnosti Cu(I), Cu(II) solí, karboxylátov a fenoxidov sa pracovalo v autokláve pri 60 °C [Eur. Pat. Appl. 15, 22103] resp. pri teplote do 150 °C a tlaku do 103 bar za prítomnosti Cu(I) alebo Cu(II)iónov, CN⁻, SCN⁻, NCO⁻ a kovovej medi (DE 2 444 234 C2). V analógickom Cu(I) — Cu(II) systéme (GB Pat. 1 511 813) sa použil dikyslík pri tlaku 7 až 200 atmosfér pri teplote do 100 °C (minimálne 14 atm pre mono- a dialkylfenoly). V prípade systému Cu(I) — Cu(II) — Cu⁰ a Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, NCO⁻ ióny sa pracovalo pri 30 až 150 °C [US Patent 3 870 731]; konverzia fenolu bola však nízka i po dlhšej reakčnej dobe. Niektoré mono- a dimetylsubstituované fenoly boli oxidované s O₂ v prítomnosti Cu(I) a/alebo Cu(II) iónov [Cu(II) ióny s výhodou], Cl⁻,

Br⁻, I⁻ iónov v roztoku za tlaku do 100 bar a teplote 50—70 °C (DE-OS 2 221 624). Výťažky príslušných monomérených chinónov, získaných týmto spôsobom (po dobu 3 hodín) sa pohybovali v rozmedzí 40,8 % (pre o-krezol) až 85 % (pre 3,5-dimetylphenol).

Poznatky o využití svetelného žiarenia na prípravu metylsubstituovaných chinónov zatiaľ publikované neboli.

Uvedené nedostatky sú odstránené u spôsobu prípravy monomérených benzochinónov oxidáciou mono- a dimetylsubstituovaných fenolov dikyslíkom v prítomnosti komplexov medi v acetonitrilovom roztoku, ktorého podstatou je, že roztok Cu(I) — Cl⁻ — substituovaný fenol — acetonitril o koncentráciách Cu(I) 1 · 10⁻² až 1 · 10⁻¹ mol · dm⁻³, fenolu 1 · 10⁻¹ až 2 · 10⁻¹ mol · dm⁻³ a molárnom pomere [Cu(I)] : [Cl⁻] rovná sa 1 : 6 až 1 : 10 sa oxiduje dikyslíkom za atmosférického tlaku v sklenenom reaktore pri teplote 15 až 40 °C počas ožarovania polychromatickým svetlom o vlnovej dĺžke viac ako 320 nm po dobu nad 60 minút.

Výhody uvedeného spôsobu prípravy monomérených substituovaných benzochinónov spočívajú v porovnaní s publikovanými postupmi predovšetkým v nižšej energetickej náročnosti, v miernych podmienkach prevedenia reakcie (izbová teplota a atmosférický tlak), použití lacných a dostupných chemikálií, dosiahnutí vysokých konverzií fenolu (až do 100 %), vysokých výťažkov chinónov (až do 98 %) s vysokou selektivitou (až do 98 %) a v jednoduchosti prevedenia v sklenenom reaktore jednoduchej konštrukcie. Používa sa ľubovoľný zdroj žiarenia, emitujúci svetlo o vlnovej dĺžke viac ako 320 nm, čo umožňuje využiť aj slnečné žiarenie, čím sa proces stáva energeticky ešte nenáročnejším.

Predmet vynálezu je opísaný v príkladoch prevedenia bez toho, aby sa iba na tieto vzťahoval.

Pr í k l a d 1

0,3362 g CuCl₂ a 1,4837 g LiCl sa rozpustilo v 100 cm³ acetonitrilu za miešania. Hneď roztok chloromeďnatých komplexov sa prídavkom prebytku práškovej medi (~1 gram) zredukoval za miešania na bezfarebný roztok chloromeďnatých komplexov. Potom sa roztok preniesol cez filter (na odstránenie prebývajúcej práškovej medi) do dikyslíkom naplnenej reakčnej nádoby (150 cm³ termostatovaný sklenený reaktor s ponornou lampou a magnetickým miešaním). Po uvedení lampy do činnosti (strednetlaková ortuťová výbojka, NARVA 125W) sa bočným dávkovacím ramienkom pridalo 0,5041 g 1-hydroxy-2-metylbenzénu (kryštáliky) a tým reakcia začala. Ďalšie bočné ramienko bolo napojené na zdroj dikyslíka. Reakcia sa uskutočnila pri teplote 293 °C a

atmosférickom tlaku O_2 (0,1 MPa). Spekt-
rálné zmeny absorpcie reakčného roztoku s
časom sa sledovali spektrálnofotometricky
(UV-vis). Na základe znalosti mólových ab-
sorpčných koeficientov bolo možné kvanti-
tatívne určiť spotrebu fenolického substrá-
tu a vzniklého chinónu. Tieto výsledky sa
potvrdili aj pomocou 1H -NMR spektier re-
akčných produktov. Kvantitatívne údaje o
reakčnej bilancii (konverzia fenolu, výťa-
žok a selektivita chinónu) sú uvedené pre
všetky príklady v spoločnej tabuľke Tab. 1.

Príklad 2

Cu(I) roztok sa pripraví rovnako ako v
príklade 1. Reakcia sa započne pridaním
0,5041 g 1-hydroxy-3-metylbenzénu. Údaje
o priebehu a výsledku reakcie sa získali a-
ko v príklade 1.

Príklad 3

Reakcia 1-hydroxy-4-metylbenzénu (0,5041
gramu) je realizovaná a kvantitatívne úda-
je sú udávané analogickým spôsobom ako
v predchádzajúcich príkladoch 1, 2.

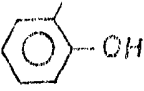
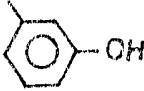
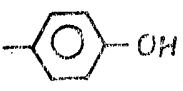
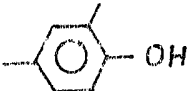
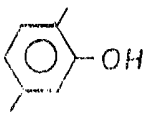
Príklad 4

K Cu(I) roztoku pripravenému ako v prí-
kladoch 1 až 3 sa pridalo na začiatku reak-
cie 0,6122 g 1-hydroxy-2,4-dimetylbenzénu;
reakcia bola vedená ako i údaje o jej prie-
behu boli udávané už popísaným spôsobom.

Príklad 5

Ako substrát sa použil 1-hydroxy-2,5-di-
metylbenzén (0,6122 g), ktorý sa pridalo do
roztoku chloromeďných komplexov v reak-
tore za podmienok ako v príklade 1. Údaje
o látkovej bilancii sa uvádzajú už popísa-
ným spôsobom.

Tabuľka 1

Substrát	Konverzia ⁺ [%]	Výťažok monomérneho ⁺ chinónu [%]	Selektivita ⁺⁺ [%]
	72	65	90
	68	60	88
	56	45	80
	92	88	98
	100	98	98

⁺ Množstvo na navážený substrát = 100 %;

⁺⁺ Množstvo na spotrebovaný substrát = 100 %

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy monomérnych benzochi-
nónov oxidáciou mono- a dimetylsubstitu-
ovaných fenolov v kondenzovanej fáze ka-
talyzovanou komplexami meďi vyznačený
tým, že roztok Cu(I) — Cl⁻ — substituova-
ný fenol-acetonitril o koncentrácii Cu(I)
1 . 10⁻² až 1 . 10⁻¹ mol . dm⁻³, fenolu 1 .

10⁻¹ až 2 . 10⁻¹ mol . dm⁻³ a molárnom
pomere [Cu(I)] : [Cl⁻] = 1 : 6 až 1 : 10 sa
oxiduje dikyslíkom za atmosférického tlaku
v sklenenom reaktore pri teplote 15 až 40
stupňov Celzia za súčasného ožarovania po-
lychromatickým svetlom o vlnovej dĺžke
viac ako 320 nm po dobu nad 60 minút.