

Warszawa, 17 października 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 07 c 39/08
BIBLIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23672.

Kl. 12 o, 25.

F. Hoffmann-La Roche & Co. Aktiengesellschaft
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania dwuhydrorozorcyny.

Zgłoszono 13 stycznia 1934 r.

Udzielono 7 sierpnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 3 kwietnia 1933 r. (Niemcy).

Sposoby wytwarzania dwuhydrorozorcyny z dobrą wydajnością nie są dotychczas znane. Tak np. Thiele i Jaeger otrzymywali (Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 34, 1901, str. 2841) dwuhydrorozorcynę przez redukcję oksyhydrochinonu amalgamatem sodu, a v. Schilling i Vorländer (Ann. d. Chemie 294, 1896, str. 269 i 308, 1898, str. 190) przez kondensację estru etylowego kwasu γ -aceto-masłowego z etylanem sodowym. Według patentu niemieckiego Nr 77 317 otrzymuje się dwuhydrorozorcynę przez redukcję rezorcyny. Sposób ten jest jednak nadzwyczaj uciążliwy i drogi. Chociaż do redukcji zużywa się mniej więcej stokrotną ilość amalgamatu sodu na wagę, w odniesieniu do uzyskiwanej ilości

produktu końcowego, to wydajność jest tylko nikła, a przerabianie uciążliwe, ponieważ większe ilości rezorcyny pozostają niezmienione i muszą być oddzielone (Ann. der Chemie 278, 1893, str. 28).

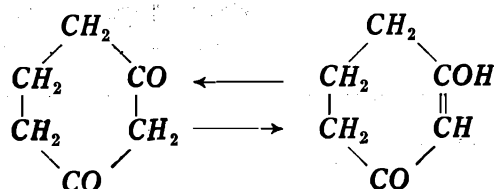
Stwierdzono, że z rezorcyny można otrzymać dwuhydrorozorcynę w sposób prosty z wydajnością zbliżoną do teoretycznej, jeżeli redukuje się katalitycznie roztwory rezorcyny w obecności co najmniej jednego równoważnika silnie zasadowego związku. Najlepiej jest przeprowadzać ten proces w temperaturze poniżej 100°C i pod ciśnieniem nieprzekraczającym 25 atm.

Wprawdzie rezorcynę redukowano już katalitycznie (Senderens i Aboulenc, C. rend. de l'Acad. des sciences 173, 1921,

str. 1366 — C. 1922, I, str. 1400), otrzymywano jednak tylko produkty wyżej redukowane, mianowicie heksahydrorezorcynę obok dużej ilości cykloheksanolu. Przy redukowaniu rezorcyny w roztworze w obecności niklu, według wskazówek Sendrens'a, i przy przerywaniu reakcji po przyłączeniu ilości wodoru, odpowiadającej wprowadzeniu 2 atomów wodoru, powstaje bardzo niejednolity produkt reakcji, niezawierający znaczniejszych ilości dwuhydrorezorcyny, natomiast już wyżej redukowany produkt obok dużej ilości niezmienionej rezorcyny. Okazało się, że w obecności ciała, reagującego alkalicznie, redukcja katalityczna rezorcyny przebiega jednolicie i ustaje zupełnie po przyłączeniu dwóch atomów wodoru. Ten jednolity przebieg reakcji można sobie wytłumaczyć najprościej w ten sposób, że wytworzona już dwuhydrorezorcyna, która jest dosyć silnym kwasem, przez utworzenie stałej soli nie podlega dalszej redukcji. W ten sposób można sobie także wyjaśnić, że redukcja rezorcyny w obecności więcej niż jednego równoważnika zasady przebiega od początku jednolicie, w obecności zaś mniej niż jednego równoważnika powstaje tylko tyle dwuhydrorezorcyny, ile odpowiada zastosowanej ilości zasady, podczas gdy pozostała ilość tworzy wyżej redukowane produkty. Celowe jest stosowanie jednego równoważnika zasady na 1 mol rezorcyny. Mogą być przytem użyte zasady nieorganiczne i organiczne albo sole, silnie reagujące alkalicznie, a nie jest koniecznem stosowanie rezorcyny również w formie soli, względnie fenolanu. Reakcja może się odbywać pod zwykłym lub dowolnie zwiększonym ciśnieniem w roztworze wodnym, jak również w obecności rozpuszczalnika organicznego.

Według patentu niemieckiego Nr 571 972 można redukować fenole również i w postaci ich soli alkalicznych, przyczem sól pobiera wówczas również 6 atomów wo-

doru i tworzą się cykloheksanole. Jeżeli w cząsteczce znajduje się oprócz grupy fenolowej jeszcze inna grupa, mogąca ulec podstawieniu, to ułatwia to powstawanie transizomerycznych heksahydrobenzoli. W opisie patentowym nie jest podana wysokość ciśnienia potrzebnego do przeprowadzenia tej reakcji. Reakcję przeprowadza się w temperaturze około 200°C. W przeciwieństwie do tego dwuhydrorezorcyna, otrzymana według sposobu niniejszego, stanowi dwuketony względnie cykloheksenon - ol o wzorze:



Tworzy on z użytą zasadą trwałe sole i przez to nie podlega dalszej reakcji. Redukując tymczasem dwuhydrorezorcynę, względnie rezorcynę, w nieobecności zasad, otrzymuje się między innymi produktami także alkohole hydroaromatyczne.

Przykład I. 110 części wagowych rezorcyny rozpuszcza się w 400 częściach wody, zawierającej 40 części wagowych czystego wodorotlenku sodu. Do tego dodaje się 5 części wagowych katalizatora niklowego, otrzymanego z mieszaniny równych części węgla niklu i ziemi okrzemkowej, traktowanej przez 7 godzin wodorem w temperaturze 500°C. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w autoklawie do 60°C i miesza w obecności wodoru pod ciśnieniem 25 atm, aż do zupełnego ustania przyłączania wodoru. Po ostudzeniu odsąca się katalizator, przesącz zakwasza się na kongo i ekstrahuje eterem. Z wyciągu eterowego oddestylowuje się eter, a pozostałość suszy w próżni w temperaturze 60°C. W ten sposób otrzymuje się około 110 części dwuhydrorezorcyny o znanych własnościach. Po jednorazowej krystalizacji z benzenu

albo estru kwasu octowego otrzymuje się czysty produkt.

Przykład II. 110 części wagowych rezorcyny rozpuszcza się w 160 częściach wagowych alkoholu metylowego i 200 częściach wagowych 20%-owego ługu sodowego. Dodaje się 5 części wagowych katalizatora niklowego i traktuje się masę reagującą w autoklawie w temperaturze 70°C wodorem pod ciśnieniem 15 atm, aż do zupełnego ukończenia przyjmowania wodoru. Dalsza przeróbka może być wykonana według przykładu I. Wydajność wynosi 95% teoretycznej.

Przykład III. 110 części wagowych rezorcyny i 29 części wagowych tlenku wapnia umieszcza się razem z 400 częściami wody i 2 częściami wagowymi katalizatora niklowego w autoklawie i redukuje w temperaturze 70°C wodorem pod ciśnieniem 15 atm.

Po ukończeniu redukcji odsącza się katalizator, do przesączu wprowadza się dwutlenek węgla aż do nasycenia i odprowadza w próżni, aż do wystąpienia krystalizacji, poczem zakwasza się go stężonym kwasem solnym do wyraźnej reakcji na kongo. Po pewnym czasie część dwuhydrezorcyny krystalizuje w szczególnie czystej postaci. Z ługu pokryształizacyjnego otrzymuje się resztę wydajności przez ekstrahowanie eterem. Wydajność wynosi najmniej 95% teoretycznej.

Przykład IV. 110 części wagowych rezorcyny rozpuszcza się w 200 częściach 50%-owego alkoholu i zadaje 76 częściami wagowymi dwuetyloaminy. Po dodaniu 5 części wagowych katalizatora niklowego przeprowadza się redukcję w sposób, podany w poprzednich przykładach. Dalszą przeróbkę wykonywa się według przykładu I. Wydajność wynosi najmniej 95% teoretycznej.

Przykład V. 110 części wagowych rezorcyny rozpuszcza się w 400 częściach wagowych 10%-owego ługu sodowego, dodaje

0,4 części wagowych chlorku palladowego i 10 części wagowych węgla chłonnego i wstrząsa z wodorem pod ciśnieniem atmosferycznym. Przyłączenie wodoru następuje powoli już w temperaturze pokojowej i kończy się w temperaturze 45°C. Przeróbka dalsza odbywa się według przykładu I. Wydajność wynosi 95% teoretycznej.

Przykład VI. 110 części wagowych rezorcyny rozpuszcza się w 400 częściach wagowych 10%-owego ługu sodowego, dodaje 1 część wagową czterochlorku platynowego i 5 części wagowych węgla chłonnego i wstrząsa z wodorem pod ciśnieniem atmosferycznym. Przyłączanie wodoru zaczyna się już w zwykłej temperaturze i kończy się przez łagodne ogrzewanie do 40°C. Przeróbka dalsza odbywa się według przykładu I. Wydajność wynosi 97% teoretycznej.

Przykład VII. 110 części wagowych rezorcyny i 344 części wagowych krystalicznego trzeciorzędowego fosforanu sodu ($Na_3PO_4, 10H_2O$) rozpuszcza się w 700 częściach wagowych wody. Roztwór ten poddaje się, po dodaniu 5 części wagowych katalizatora niklowego, działaniu wodoru pod ciśnieniem 20 atm w autoklawie w temperaturze 80° — 90°C. Przeróbka dalsza odbywa się według przykładu I. Wydajność wynosi 95% teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania dwuhydrezorcyny, znamienny tem, że roztwór rezorcyny redukuje się katalitycznie w obecności co najmniej jednego równoważnika silnie zasadowego związku w temperaturze poniżej 100°C, pod ciśnieniem, nieprzekraczającym 25 atmosfer.

F. Hoffmann - La Roche & Co.
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.