



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

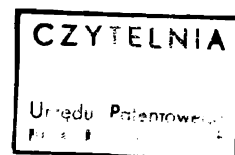
Zgłoszono: 83 09 29 (P. 243978)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 84 08 27

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 28

Int. Cl.³ C07C 37/02
C07C 39/10
C07C 65/05



Twórcy wynalazku: Romuald Bogoczek, Joanna Surowiec

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Ekonomiczna
im. Oskara Langego,
Wrocław (Polska)

Sposób przemiany kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego na pirogalol i jego pochodne karboksylowe

Przedmiotem wynalazku jest sposób przemiany kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego na pirogalol i jego izomeryczne pochodne karboksylowe. Produkt tej przemiany oprócz pirogalolu zawiera: kwas 3,4,5-trójhdroksybenzoesowy (galusowy), 2,3,4-trójhdroksybenzoesowy (pirogallolowy) oraz kwasy pirogalolodwukarboksylowe.

Znane sposoby otrzymywania pirogalolu polegają na dekarboksylacji kwasu galusowego. Kwas galusowy otrzymuje się z kolei przez hydrolizę importowanego surowca naturalnego — taniny.

Istota wynalazku polega na tym, że kwas 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowy lub też jego karboksylanowe i fenolanowe pochodne sodowe bądź też potasowe ogrzewa się w temperaturze od 170° do 250°C w ciągu od 15 minut do 4 godzin w obecności siarczynów lub mrówczanów użytych w ilości 0,01 ÷ 0,1 mola na 1 mol kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym, bądź też z ich dowolną mieszaniną przy zachowaniu w mieszaninie reakcyjnej stosunku molowego Me⁺ do kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego co najmniej 6, a następnie chłodzi się, rozcieńcza wodą i zakwasza kwasem mineralnym bądź wielkocząsteczkowym polikwasem do uzyskania pH w zakresie 0,5 ÷ 2,5 i po odsączeniu ewentualnego osadu kontaktuje się mieszaninę reakcyjną w znany sposób z węglem aktywnym w celu oczyszczenia. Me⁺ oznacza sodową lub potasową postać wodorotlenku.

W sposobie według wynalazku przemianę kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego do pirogalolu i jego pochodnych karboksylowych realizuje się pod normalnym ciśnieniem a ewentualny dodatek miedzi lub jej soli wpływa na przyspieszenie reakcji wymiany chloru. Ilościowy skład otrzymywanego według wynalazku roztworu jest bezpośrednio zależny od rodzaju zastosowanego wodorotlenku, jak również składu mieszaniny wodorotlenków. Stwierdzono, że dobór parametrów przemiany, umożliwi regulowanie składu produktu w drodze prostych prób laboratoryjnych. Przykładowo, gdy proces prowadzi się w temperaturze powyżej 200°C produkt przemiany zawiera mniej kwasu 2,3,4-trójhdroksybenzoesowego, a więcej pirogalolu. Temperatura 170°C sprzyja zaś powstawaniu głównie kwasu galusowego, natomiast 250°C — pirogalolu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się z syntetycznego surowca, tj. kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego produkt zawierający głównie pirogalol i kwas galusowy o nieznanym dotychczas wysokim stężeniu w temperaturze pokojowej.

Roztwór otrzymany według wynalazku może być stosowany do wytwarzania środków garbujących, barwiących (zwłaszcza do drewna), antykorozyjnych, o działaniu utleniającym. Może on ponadto służyć do absorpcji tlenu z mieszaniny gazów, jak również jest cennym surowcem do wytwarzania na drodze rozdziału, zawartych w nim składników, głównie kwasu galusowego i pirogalolu.

Przykład I. W trójszyjnej kolbie reakcyjnej o pojemności 250 cm^3 , wyposażonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszczono 20,6 g (0,1 mola) kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego, 1,14 g (0,009 mola) siarczynu sodowego i 31,2 g (0,75 mola) wodorotlenku sodowego zawierającego 4% wilgoci, a ponadto 0,1 g sproszkowanej miedzi. Zawartość kolby ogrzewano w temperaturze 230°C w ciągu 40 minut, po czym ochłodzono i dodano 100 cm^3 wody otrzymując produkt przemiany w postaci wodnego roztworu. Roztwór ten kontaktowano najpierw z węglem aktywnym w znany sposób, a następnie ze 140 g wielkocząsteczkowego polikwasu Wofatit KPS/ H^+ , w wyniku czego otrzymano jasnobrązowy roztwór o $\text{pH} = 1,2$ zawierający: 9,3 g kwasu galusowego, 3,8 g pirogalolu, w mniejszych ilościach także kwas pirogalolowy i kwasy pirogalolodwukarboksylowe.

Przykład II. W aparaturze jak w przykładzie I umieszczono 28,2 g (0,1 mola) soli dwupotasowej kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego, 0,84 g (0,01 mola) mrówczanu potasowego, 56 g/1 mol wodorotlenku potasowego, a ponadto 0,5 g CuSO_4 . Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 190°C w ciągu 25 minut, następnie ochłodzono do około 60°C i zakwaszono 20% kwasem siarkowym do uzyskania $\text{pH} = 1$, po czym oczyszczono z węglem aktywnym. Po ochłodzeniu do temperatury około 5°C odsączono osad siarczynu potasu razem z węglem aktywnym, otrzymując końcowy produkt przemiany w postaci wodnego roztworu o barwie brązowej, zawierającego 11,0 g kwasu galusowego, 1,6 g pirogalolu i 1,7 g kwasu pirogalolowego.

Przykład III. W miedzianym reaktorze, wyposażonym jak w przykładzie I z dodatkowym przedmuchem azotu, umieszczono 206 g (1 mol) kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego oraz 9,5 g (0,05 mola) pirosiarczynu sodowego i 448 g (8 moli) wodorotlenku potasowego. Zawartość reaktora ogrzewano w temperaturze 170°C w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury około 60°C mieszaninę reakcyjną zakwaszono kwasem solnym 1 : 1 do uzyskania $\text{pH} = 0,5$, po czym oczyszczono z węglem aktywnym w znany sposób. Otrzymano wodny roztwór zawierający: 147 g kwasu galusowego i 9 g pirogalolu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób przemiany kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego na pirogalol i jego pochodne karboksylowe, **znamienny tym**, że kwas 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowy lub też jego karboksylanowe i fenolanowe pochodne sodowe bądź potasowe ogrzewa się w temperaturze od 170° do 250°C w ciągu od 15 minut do 4 godzin w obecności siarczynów lub mrówczanów użytych w ilości $0,01 \div 0,1$ mola na 1 mol kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym bądź też z ich dowolną mieszaniną przy zachowaniu w mieszaninie reakcyjnej stosunku molowego Me^+ do kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego co najmniej 6, a następnie chłodzi, rozcieńcza wodą i zakwasza kwasem mineralnym bądź wielkocząsteczkowym polikwasem do uzyskania pH w zakresie $0,5 \div 2,5$ i po odsączeniu ewentualnego osadu kontaktuje się mieszaninę reakcyjną w znany sposób z węglem aktywnym w celu oczyszczenia.