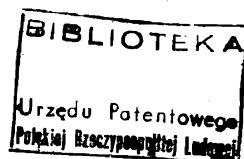




COZC 33/16



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44429

Kl. 12 q. 16

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung*)

Lucerna, Szwajcaria

**Sposób wytwarzania 4, 4' - dwuhydroksy-3, 3' - dwumetoksy-1,
1' - dwufenyloetanu (biwanilil)**

Patent trwa od dnia 19 listopada 1959 r.

Pierwszeństwo: 2 grudnia 1958 r. (Szwajcaria).

W ostatnich latach dwufenole nabrały wskutek rozmaitej możliwości ich zastosowania, dużego znaczenia, w szczególności jako produkty wyjściowe do wytwarzania żywic epoksydowych, poliwęglanów, poliestrów i innych tworzyw sztucznych.

Nasuwająca się myśl, aby biwanilil o wzorze (1) poddać również takim reakcjom, w praktyce prawie nie daje się urzeczywistnić, ponieważ jego uzyskanie wymagałoby stosunkowo skomplikowanego procesu. Związek ten powstaje według I. A. Pearl'a (S. Am. Soc. 74 (1952) str. 4261 i J. Am. Soc. 74 str. 4593-4594), jeśli się najpierw zredukuje wanilinę, drogą elektrolizy przy zastosowaniu elektrod ołowianych, do wodorowaniloiny, która następnie przez utlenienie tlenkiem miedziowym, w lodowatym kwasie octo-

wym, przechodzi w wanilil. Drogą redukcji z otrzymanego w ten sposób dwuketonu w alkoholowym roztworze kwasu solnego z pyłem cynkowym, otrzymać można było biwanilil uzyskując około 65% wydajności. Ten złożony i kosztowny proces nie nadaje się jednakże zupełnie do przemysłowej produkcji dwufenolu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można 4, 4' - dwuhydroksy-3, 3' - dwumetoksy-1, 1' - dwufenyloetan wytwarzać z bardzo dobrą wydajnością bezpośrednio przez katalityczne uwodornianie wodorowaniloiny, otrzymanej przez elektrolityczną redukcję waniliny, w obecności rozpuszczalników, przy czym rozumie się, że rozpuszczalnik winien się zachowywać obojętnie zarówno w warunkach reakcji w stosunku do wodorowaniloiny, biwanililu i katalizatora, jak również w stosunku do wodoru w obecności katalizatora uwodorniania.

Jako katalizatory uwodorniania okazały się skuteczne metale szlachetne, nikiel Raney'a, ni-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Wolfgang Griehl i dr Hans Lückert.

kiel na ziemi okrzemkowej oraz katalizatory miedziowo-chromowe (CuCr_2O_4). Warunki uwodorniania, jak ciśnienie, temperatura, czas trwania reakcji są oczywiście w dużym stopniu zależne od rodzaju i ilości stosowanego katalizatora. Przy uwodornianiu z zastosowaniem katalizatorów miedziowo-chromowych niezbędne jest bezwarunkowo wyższe ciśnienie i wyższa temperatura reakcji.

Korzyść ze stosowania sposobu według wynalazku polega na tym, że surową wodorowaniloinę otrzymaną drogą elektrolitycznej redukcji waniliny, można poddawać uwodornianiu bez uprzedniego czyszczenia. Poza tym można również otrzymywaną przy elektrolitycznej redukcji waniliny, w około 12–18% izowodorowaniloinę uwodorniać z zastosowaniem wymienionych katalizatorów na biwanilil.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. We wstrząsanym 1-litrowym autoklawie umieszcza się 100 g wodorowaniloiny, 6 g chrominu miedzi jako katalizatora i 600 ml etanolu. Wprowadza się wodór i w temperaturze 175°C oraz ciśnieniu 150–170 atm uwodornia się. Po około 2–3 godzinach uwodornianie jest zakończone. Produkt reakcji wykazuje po analizie 80–85 g czystego biwanililu, o temperaturze topnienia $160\text{--}161^\circ\text{C}$.

Przykład II. Rozpuszcza się 61 g wodorowaniloiny w 200 ml 8%-owego roztworu sodowego i po dodaniu 10 g niklu Raney'a uwodornia się w temperaturze 80°C podczas wstrząsania. Po przyłączeniu obliczonej ilości wodoru uwodornianie przerywa się. Katalizator odsącza się, biwanilil strąca kwasem solnym, przesącza i poddaje krystalizacji w metanolu.

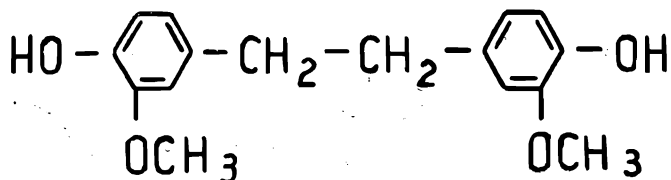
Przykład III. Rozpuszcza się 30,3 g wodorowaniloiny w 700 ml kwasu octowego i dodaje 6 g tlenku platyny. Mieszaninę reakcyjną uwodornia się podczas wstrząsania reaktora przy ciśnieniu normalnym i w temperaturze pokojowej. Po przyłączeniu teoretycznej ilości wodoru uwodornianie przerywa się. Katalizator odsącza się, a kwas octowy oddestylowuje całkowicie w próżni. Pozostały osad daje, po przekrystalizowaniu w metanolu, około 20 g biwanililu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 4, 4'-dihydroksy-3, 3'-dimetoksy-1, 1'-difenyloetanu przez uwodornianie wodorowaniloiny, znamienny tym, że wodorowaniloinę redukuje się za pomocą katalitycznie pobudzonego wodoru, w obecności rozpuszczalników.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że redukcję wodorowaniloiny prowadzi się w obecności metali szlachetnych jako katalizatorów.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że redukcję wodorowaniloiny prowadzi się w obecności niklu jako katalizatora.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że redukcję prowadzi się w obecności tlenku miedziowo-chromowego jako katalizatora, przy podwyższonym ciśnieniu i w podwyższonej temperaturze.

Inventa AG. für Forschung und Patentverwertung

Zastępca: mgr Bolesław Kuźnicki
rzecznik patentowy



Wzór 1.