

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51110

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25. X. 1963 (P 102 816)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. III. 1966.

Kl. 12q, 14/04

MKP

UKD

607c

43/20

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: prof. mgr Włodzimierz Daniewski,
mgr Barbara Rybczyńska

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania butylohydroksyanizolu

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania mieszaniny izomerów 2,4-III-rzęd. butylohydroksyanizolu i 3,4-III-rzęd. butylohydroksyanizolu zwanej dalej w tekście butylohydroksyanizolem, który używany jest jako przeciwutleniacz do tłuszczów.

Dotychczas butylohydroksyanizol otrzymywano przez butylowanie hydrochinonu III-rzęd. alkoholem butylowym, po czym z produktu butylowania, stanowiącego mieszaninę jedno- i dwubutylohydrochinonu, przez gotowanie z wodą wydzielano jednobutylohydrochinon, który następnie poddawano metylowaniu siarczanem metylu w środowisku alkalicznym. W tych warunkach (nawet prowadząc reakcję w atmosferze azotu) butylohydrochinon ulegał utlenieniu, przy czym produkty utlenienia zabarwiały surowy butylohydroksyanizol na ciemno czerwony kolor. W związku z tym produkt wymagał wielokrotnej destylacji w celu oczyszczenia i w rezultacie otrzymywano go z wydajnością około 70% w stosunku do uzyskiwanej ilości jednobutylohydrochinonu.

Stwierdzono, że tych niedogodności można uniknąć, jeśli do środowiska reakcji wprowadzi się kwaśny siarczyn np. sodowy w ilości 0,3—0,5% w stosunku do butylohydrochinonu, a ponadto, jeśli po zakończonym metylowaniu zakwasi się masę reakcyjną świeżo sporządzonym kwasem siarkawym, po czym dopiero oddestyluje się alkohol metylowy. Sposobem według wynalazku przez wprowadzenie kwaśnego siarczynu sodowego przeciw-

2

działającego utlenianiu butylohydrochinonu otrzymuje się produkt jakościowo lepszy z wydajnością 94,5% surowego produktu bez stosowania dodatkowego oczyszczania. Ten surowy niedestylowany produkt o barwie lekko kremowej można stosować w ilości ogólnie przyjętej do zabezpieczania tłuszczów technicznych z takim samym rezultatem jak produkt przedestylowany.

W przypadku stosowania dodatkowego oczyszczania surowego butylohydroksyanizolu otrzymuje się produkt o barwie białej z wydajnością 90% w stosunku do jednobutylohydrochinonu.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest to, że proces można prowadzić bez stosowania atmosfery azotu.

Przykład I. Do kolby reakcyjnej wprowadza się 123 g hydrochinonu, 450 g kwasu fosforowego i 780 g toluenu i ogrzewa do temperatury 101—103°C, następnie wprowadza się mieszając w ciągu 1 godziny 75 g III-rzęd. alkoholu butylowego. Po zakończeniu dodawania alkoholu utrzymuje się temperaturę w ciągu 1 godziny. Z warstwy toluenowej krystalizuje surowy butylohydrochinon. Butylohydrochinon ogrzewa się do wrzenia z 1500 g wody zakwaszonej kwasem solnym z dodatkiem 1 g kwaśnego siarczynu sodowego, następnie po schłodzeniu do temperatury około 80°C odsąca się dwubutylohydrochinon. Z odcieku krystalizuje jednobutylohydrochinon, który następnie suszy się uzyskując 87 g produktu. Otrzymana

ilość jednobutylohydrochinonu rozpuszcza się w 90 g alkoholu metylowego, następnie do roztworu dodaje się 68 g siarczanu metylu, po czym wprowadza azot i w temperaturze 25°C wkrapla się roztwór 21 g wodorotlenku sodowego w 135 g alkoholu metylowego z dodatkiem 0,3 g kwaśnego siarczynu sodowego w ciągu 30 minut. Ogrzewa się jeszcze przez 30 minut w temperaturze 60–65°C i zakwasza świeżo sporządzonym kwasem siarkowym do pH = 4, a następnie oddestylowuje 228 g mieszaniny alkoholu z wodą. Pozostałość po destylacji rozdziela się, dolną warstwę odrzuca, a górną po zestaleniu kruszy się i suszy na powietrzu. Surowy produkt przeddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Przy zastosowaniu ciśnienia 4–5 mm Hg w granicach temperatur 117–142°C otrzymuje się około 85 g produktu, co stanowi 90% wydajności w odniesieniu do ilości uzyskanego jednobutylohydrochinonu.

Przykład II. Reakcję butylowania 123 g hydrochinonu przeprowadza się sposobem jak w przykładzie I, uzyskując po krystalizacji i wysuszeniu 87 g jednobutylohydrochinonu. Następnie ilość tę rozpuszcza się w 90 g alkoholu metylowego. Potem do roztworu dodaje się 68 g siarczanu me-

tylu i w temperaturze 25°C bez wprowadzania azotu wkrapla się roztwór 21 g wodorotlenku sodowego w 135 g alkoholu metylowego z dodatkiem 0,5 g kwaśnego siarczynu sodowego w ciągu 30 minut. Ogrzewa się jeszcze przez 30 minut w temperaturze, 60–65°C i zakwasza świeżo sporządzonym kwasem siarkowym do pH=4, a następnie oddestylowuje 228 g mieszaniny alkoholu z wodą. Pozostałość po destylacji rozdziela się, dolną warstwę odrzuca, a górną po zestaleniu kruszy się i suszy na powietrzu, otrzymując około 89 g produktu (94,5% wydajności w stosunku do jednobutylohydrochinonu).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania butylohydroksyanizolu przez butylowanie hydrochinonu III-rzęd. alkoholem butylowym a następnie metylowanie otrzymanego jednobutylohydrochinonu **znamienny tym**, że do środowiska reakcji wprowadza się kwaśny siarczyn, np. sodowy, w ilości 0,3–0,5% w stosunku do butylohydrochinonu, a następnie po zakończeniu metylowania masę reakcyjną zakwasza się kwasem siarkowym i oddestylowuje alkohol metylowy.