

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63396

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.IX.1967 (P 122 641)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.IX.1971

Kl. 12 o, 2/01

MKP C 07 c, 43/28

UKD

Twórca wynalazku: Czesław Osnowski

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania 2,4 — dwumetoksyjodobenzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2,4-dwumetoksyjodobenzenu z m-dwumetoksybenzenu i jodu, stosowanego do produkcji 2,4,2',4',2"-pięciometoksytrójfenylokarbinolu, wskaźnika acydymetrycznego znanego pod nazwą czerwieni pięciometoksyłowej.

Znany jest sposób wytwarzania 2,4-dwumetoksyjodobenzenu przez działanie na m-dwumetoksybenzen jodem w roztworze alkoholowym w obecności żółtego tlenku rtęciowego w temperaturze pokojowej. Według tego sposobu alkoholowy roztwór m-dwumetoksybenzenu zadaje się małymi porcjami jodu i tlenku rtęciowego i wytrząsa aż do odbarwienia roztworu, po czym dodaje kolejną dawkę jodu i tlenku rtęciowego. Po zakończeniu reakcji filtruje się roztwór, oddestylowuje z niego alkohol, pozostałość rozpuszcza w eterze i myje roztwór eterowy wodnym roztworem wodorotlenku sodowego. Eter oddestylowuje się, a pozostały olej destyluje pod próżnią i krystalizuje z niego 2,4-dwumetoksyjodobenzen.

Znany sposób wytwarzania 2,4-dwumetoksyjodobenzenu posiada szereg niedogodności, które utrudniają jego zastosowanie w skali przemysłowej. Reakcja jodowania nie jest w tych warunkach selektywna i obok pożądanego związku powstają znaczne ilości ubocznych produktów, brunatno zabarwionych. Z faktu tego wynika niska wydajność produktu końcowego i trudności związane z jego wydzielaniem i oczyszczaniem, które powodują dalsze znaczne straty w wydajności. Niezależnie od tego, pogłębiające się w trakcie syntezy brunatne zabarwienie roztworu utrudnia, a w końcowej fazie wręcz uniemożliwia kontrolę optyczną przebiegu reakcji, pole-

2

gającą na obserwowaniu zaniku zabarwienia wywołanego obecnością jodu.

Drugą poważną niedogodność stanowi wydzielanie się z roztworu olejowej fazy trudno rozpuszczalnych w alkoholu produktów jodowania, która skleja tlenek i jodek rtęciowy w gęstą, ciężką masę o konsystencji ciasta, powodując tym zmniejszenie powierzchni reaktywnej tlenku rtęci i nadmierne jego zużycie. Rozdrobnienie tej masy mieszałem nie jest możliwe. Częściowe rozdrobnienie można uzyskać przez energiczne wytrząsanie, ale to stanowi przeszkodę w procesie prowadzonym na skalę techniczną.

Trzecią niedogodnością jest wieloetapowy proces oczyszczania i wydzielania produktu, zwłaszcza destylacja próżniowa, w czasie której zachodzi bardzo łatwo częściowy rozkład produktów syntezy. Według znanej metody otrzymuje się brunatny 2,4-dwumetoksyjodobenzen z wydajnością około 40% wydajności teoretycznej przy wielkości szarży około 35 g.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego, ekonomicznego i bezpiecznego w wykonaniu sposobu wytwarzania czystego i bezbarwnego 2,4-dwumetoksyjodobenzenu w skali przemysłowej.

Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć przez zastosowanie środowiska benzenowego, które wywiera w temperaturze 40°—70°C korzystny selektywny wpływ na powstawanie głównie 2,4-dwumetoksyjodobenzenu w wyniku działania jodem na m-dwumetoksybenzen w obecności tlenku rtęciowego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że m-dwu-

metoksybenzen rozpuszcza się w 2—4-krotnej ilości benzenu, dodaje do niego 40—100 g jodu i żółtego tlenku rtęciowego na każdy kilogram m-dwumetoksybenzen, a następnie roztwór reakcyjny ogrzewa się przy równoczesnym mieszaniu do temperatury 50—60°C, w której następuje rozpoczęcie reakcji. Po odbarwieniu roztworu dodaje się następną porcję jodu i tlenku rtęci.

Ogólna ilość wprowadzonego jodu i tlenku rtęciowego odpowiada teoretycznej, przy czym można stosować niewielki nadmiar tych substratów, bo około 10%. Jodowanie trwa około 8 godzin, po czym mieszaninę chłodzi się, oddziela kryształy jodku rtęciowego, a roztwór benzenowy przemywa 4% roztworem wodorotlenku sodowego i wodą. Benzen oddestylowuje się, pozostałość rozpuszcza w małej ilości alkoholu alifatycznego posiadającego łańcuch węglowy $C_1—C_5$.

Alkohol wprowadza się w ilości 40—100% w stosunku do pozostałości i krystalizuje 2,4-dwumetoksyjodobenzen przez wymrożenie w temperaturze od 0° do —70°C. Kryształy oddziela się, przemywa małą ilością alkoholu alifatycznego, po czym rozpuszcza je ponownie w alkoholu alifatycznym w temperaturze około 40°C i krystalizuje ponownie przez powolne oziębianie w temperaturze od 40° do —70°C. Szczególnie korzystne jest stosowanie do krystalizacji alkoholu n-butyłowego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się czysty, bezbarwny produkt o temperaturze topnienia około 40°C z wydajnością 60—70% wydajności teoretycznej, w dowolnie dużej skali. Sposób ten nie wykazuje niedogodności znanej metody otrzymywania 2,4-dwumetoksyjodobenzenu i jest o wiele bardziej ekonomiczny dzięki zwiększeniu wydajności o ponad 50%, zmniejszeniu kosztów surowcowych oraz skróceniu i uproszczeniu procesu technologicznego.

Sposób według wynalazku przedstawiono w poniższym przykładzie.

Przykład. 2,3 kg m-dwumetoksybenzen rozpuszcza się w trzykrotnej ilości benzenu, dodaje po 100 g jodu i żółtego tlenku rtęciowego i ogrzewa przy równoczesnym mieszaniu do temperatury 55°C. Po odbarwieniu roztworu dodaje się kolejno dalsze porcje jodu i tlenku rtęciowego, ogółem 4,5 kg jodu i 2,0 kg żółtego tlenku rtęci, utrzymując temperaturę w przedziale 70—40°C. Jodowanie trwa 8 godzin. Mieszaninę reakcyjną

chłodzi się następnie do temperatury pokojowej, odfiltruje jodek rtęciowy, a roztwór benzenowy myje dwukrotnie 4% roztworem wodorotlenku sodowego i wodą. Benzen oddestylowuje się, zaś pozostałość rozpuszcza w 2 kg alkoholu n-butyłowego i oziębia do temperatury —10°C.

Kryształy oddziela się od roztworu otrzymując 3,0 kg surowego produktu, który rozpuszcza się w 0,75 kg alkoholu n-butyłowego w temperaturze 40°C, roztwór filtruje i krystalizuje z niego przez wymrożenie do —10°C 2,4-dwumetoksyjodobenzen. Po oddzieleniu kryształów, przemyciu ich małą ilością alkoholu n-butyłowego i wysuszeniu otrzymuje się 2,7 kg bezbarwnego produktu. Wydajność wynosi 61,5% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 2,4-dwumetoksyjodobenzenu z m-dwumetoksybenzenem i jodu w obecności żółtego tlenku rtęciowego w środowisku rozpuszczalnika organicznego, **znamienny tym**, że m-dwumetoksybenzen miesza się z 2—4-krotną ilością benzenu, dodaje po 40—100 g jodu i żółtego tlenku rtęciowego na 1 kg m-dwumetoksybenzen, ogrzewa do temperatury 50—60°C i dodaje stopniowo w miarę odbarwiania się roztworu następną porcję jodu i tlenku rtęciowego tak długo, aż ogólna wprowadzona ilość zarówno jodu jak i tlenku rtęciowego osiągnie wartość 100—110% teoretycznie potrzebnych ilości, przy czym utrzymuje się temperaturę 40—70°C, a następnie, po przereagowaniu całej ilości jodu mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury pokojowej, oddziela jodek rtęciowy, myje roztwór benzenowy około 4% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, oddestylowuje benzen, dodaje do pozostałości alkohol alifatyczny $C_1—C_5$ w ilości 40—100% wagowych w stosunku do tej pozostałości, oziębia otrzymany roztwór do temperatury od 0° do —70°C, oddziela kryształy 2,4-dwumetoksyjodobenzenu i oczyszcza je przez rekrytalizację z roztworu alkoholu alifatycznego $C_1—C_5$ w temperaturze 40°C do —70°C.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że rekrytalizację surowego 2,4-dwumetoksyjodobenzenu prowadzi się z alkoholu n-butyłowego.