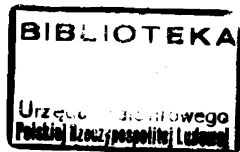


Cote 39/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44626

Kl. 12 q, 14/04

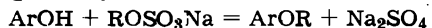
Mgr Inż. Romuald Bogoczek

Gliwice, Polska

Sposób alkilowania fenoli solami kwasu alkilosiarkowego

Patent trwa od dnia 17 września 1959 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób alkilowania fenoli solami kwasu alkilosiarkowego według reakcji:



przy czym ArOH może być jedno-, dwu- lub trójfenolem, jedno-, dwu-, czy trójalkilofenolem lub chlorowcofenolem, a R we wzorze ROSO_3Na oznacza grupę alkilową począwszy od jednego węgla w cząsteczce do dziesięciu węgli. Rodnik ten może być poza tym chlorowcowany lub hydroksylowany. W wyniku reakcji otrzymuje się etery alkilowo-arylowe, czyli alkoksypochodne benzenu i jego hydroksy-, alkilo- lub chlorowcopochodne. Zamiast soli sodowych kwasu alkilosiarkowego można stosować również sole potasowe lub wapniowe.

W znanych dotychczas bezciśnieniowych sposobach alkilowania fenoli solami kwasu alkilosiarkowego stosowano tylko najniższe człony szeregu homologicznego w grupie alkilowej kwasu alkilosiarkowego i polegały one na wielogodzinnym ogrzewaniu składników pod chłod-

nicą zwrotną, przy czym wydajności z reguły nie były wysokie na skutek ustalenia się równowagi chemicznej pomiędzy substratami a produktami reakcji (J. Houben „Die Methoden der org. Chemie” tom 3., Leipzig 1930 r. str. 156.). Produkt alkilowania stanowił górną warstwę cieczy i był silnie zanieczyszczony substancjami barwiącymi, pewną ilością smółkowatych produktów ubocznych, oraz częścią nieprzereagowanego fenolu, pomimo środowiska alkalicznego.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że chociaż prędkość omawianej reakcji w temperaturze wrzenia wodnego roztworu substratów pod ciśnieniem normalnym jest mała, to jednak początkowa jej wartość jest stosunkowo wysoka, a maleje szybko na skutek obecności produktu alkilowania. Sposób według wynalazku polega na oddestylowaniu produktu reakcji „in statu nascendi” z parą wodną, dzięki czemu zostają zachowane warunki początkowe reakcji wraz z jej dużą, początkową prędkością i reakcja

może dalej przebiegać szybko, aż do całkowitego wyczerpania się składnika fenolowego. Oddestylowywanie z parą wodną produktu reakcji jest korzystne ze względu na jednoczesne oczyszczenie produktu. Z parą wodną nie destylują bowiem substancje barwne, ani też smółkowate produkty uboczne. Fenol w warunkach reakcji porywany jest przez pary jedynie w śladach.

Obecność siarczanu sodowego lub potasowego w środowisku reakcyjnym sprzyja tworzeniu się eterów alkilowo-arylowych. Siarczan sodowy lub potasowy podnosi temperaturę wrzenia roztworów i zwiększa w ten sposób prędkość reakcji a także obniża szybkość hydrolizy alkilosiarczanów sodowych lub potasowych, zapobiegając w ten sposób utracie środka alkilującego (Ch. M. Suter, „The Organic Chemistry of Sulfur”, New York 1948).

Wydajności procesu alkilowania fenoli sposobem według wynalazku wahają się od 75 do 90% wydajności teoretycznej, a w niektórych przypadkach są nawet większe. Według tego sposobu można przykładowo otrzymać anizol, o-, m-, p-metyloanizole, dwumetyloanizole, fenetol, o-, m-, p-metylofenetole, dwumetylofenetole, gwajakol, m-, p-metoksyfenole, guetol, m-, p-etoksyfenole, weratrol, m-, p-dwumetoksybenzeny, o-, m-, p-dwuetoksybenzeny i analogiczne propyloksy-, butyloksy-, amyloksy-, i inne pochodne aromatyczne. Alkilowanie fenoli według wynalazku prowadzi się w ten sposób, że do układu zawierającego jeden mol danego związku fenolowego, około jeden mol ługu sodowego w postaci 50%-owego roztworu wodnego, oraz jeden mol alkilosiarczanu sodowego i około 0,4 mola siarczanu sodowego jako 50%-owe roztwory wodne, będącego w stanie permanentnego wrzenia, doprowadza się w sposób ciągły parę wodną przegrzaną do stukiludziesięciu stopni Celsjusza, odprowadzając przez

chłodnicę mieszaninę bogatą w produkt alkilowania. W przypadku gdy eter alkilowo-arylowy posiada wysoką prężność par w temperaturze wrzenia roztworu, do destylacji wystarczająca jest prężność par roztworu reakcyjnego i nie potrzeba doprowadzać dodatkowej pary przegrzanej z zewnątrz.

Przykład. 26 części wagowych 1, 3, 5-ksylenu wprowadza się do 30 części 40%-owego ługu sodowego umieszczonego w aparacie do destylacji z parą wodną, po czym dodaje się 40 części wody, 10 części siarczanu sodowego, oraz 30 części metylosiarczanu sodowego. Otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury wrzenia i przepuszcza ostry strumień pary wodnej. Destyluje mieszanina wody i dwumetyloanizolu, bardzo bogata w składnik drugi. Destylację prowadzi się do chwili zaniku w destylacie składnika oleistego, co przy silnym strumieniu przepuszczanej pary wodnej trwa około jedną do dwóch godzin. Po oddzieleniu w odbieralniku warstwy górnej, którą stanowi 3, 5-dwumetyloanizol od wody, osusza się go na przykład za pomocą chlorku wapniowego. Tak otrzymany techniczny 3,5-dwumetyloanizol posiada gęstość 0,966—0,970 g/ml, a podczas destylacji normalnej przechodzi 95% w zakresie temperatur 191—194°C. Ilość produktu wynosi około 26 części wagowych, co stanowi 90% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób alkilowania fenoli solami kwasu alkilosiarkowego w temperaturze wrzenia roztworu wodnego pod ciśnieniem normalnym, znamieny tym, że w czasie alkilowania oddestylowuje się z parą wodną eter alkilowo-arylowy „in statu nascendi”.

Mgr inż. Romuald Bogoczek