



Opublikowano dnia 25 maja 1955 r.

C07c 37/22



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 35637

Kl. 12 q, 14/03

Stalinowy závody, národní podnik

(Záluží v Krušných horách, Czechosłowacja)

Sposób wyosobniania pirokatechiny i jej 3- i 4-jednometylohomologów z mieszanin fenoli dwuwodorotlenowych

Udzielono patentu z mocą od dnia 17 kwietnia 1952 r.

Pierwszeństwo: 17 kwietnia 1951 r. (Czechosłowacja)

Ługi powstające przy karbonizowaniu węgla brunatnego, węgla kamiennego, lignitu itd. zawierają obok fenoli jednowodorotlenowych również w większej lub mniejszej ilości fenole dwuwodorotlenowe, zwłaszcza pirokatechinę i jej homologi jednometylowe, a mianowicie 4-metylopirokatechinę i 3-metylopirokatechinę. Mieszaniny fenoli zarówno jednowodorotlenowych jak i dwuwodorotlenowych można z wód otrzymywanych przy karbonizowaniu łatwo wyosobnić przez ekstrakcję za pomocą rozpuszczalników, np. za pomocą octanu butylu. Z ekstraktów, po oddestylowaniu rozpuszczalnika, można drogą destylacji w aparacie kolumnowym otrzymać frakcję zawierającą mieszaninę fenoli dwuwodorotlenowych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyosobniania pirokatechiny, 3-metylopirokatechiny

i 4-metylopirokatechiny z frakcji zawierającej mieszaninę fenoli dwuwodorotlenowych, zwłaszcza mieszaninę takich fenoli dwuwodorotlenowych, które otrzymuje się przez ekstrakcję wód otrzymywanych przy wylewaniu węgla brunatnego, a mianowicie przy zastosowaniu kombinacji destylacji frakcjonowanej, krystalizacji i strącania za pomocą roztworu soli metali drugiej grupy układu okresowego: Ca, Sr, Ba, Mg i Be. Wymienioną surową frakcję fenoli dwuwodorotlenowych poddaje się według wynalazku ostrej destylacji frakcjonowanej pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci dzieląc ją na cztery frakcje: 122—134° C, 134—136° C, 136—145° C i 145—148° C. Drugą frakcję 134—136° C poddaje się frakcjonowanej krystalizacji w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego, w celu otrzymania technicznie, ewentualnie też chemicz-

nie czystej pirokatechiny. Z czwartej frakcji 145—148° C wykryształizowuje się w podobny sposób technicznie lub ewentualnie chemicznie czystą 4-metylopirokatechinę. Frakcje pierwszą i trzecią, które zawierają pewną ilość pirokatechiny i 4-metylopirokatechiny, przeważnie jednak 3-metylopirokatechinę, łączy się z ługami macierzystymi po krystalizacji drugiej frakcji, które zawierają pewną ilość 3-metylopirokatechiny. Utworzoną mieszaninę rozdziela się przez strącanie w wodnym roztworze za pomocą amoniakalnego roztworu chlorku wapnia. Zamiast chlorku wapnia można stosować inny chlorek metali wyżej wymienionych.

Rozdzielanie przeprowadza się w ten sposób, że połączone frakcje oraz ługi macierzyste pokryształizacyjne uwalnia się od rozpuszczalnika i rozpuszcza w wodzie, po czym roztwór zadaje się amoniakalnym roztworem najkorzystniej chlorku wapnia. Pirokatechina i częściowo 4-metylopirokatechina wytrącają się pod postacią soli wapniowych (surowiec A), podczas gdy nie wytrącona 3-metylopirokatechina z częścią nie wytrąconej 4-metylopirokatechiny przechodzą przy odsączaniu osadu do przesączu (surowiec B.) Oba surowce A i B przerabia się następnie w podobny sposób.

Surowiec A rozkłada się za pomocą kwasu (HCl lub H_2SO_4), otrzymany roztwór ekstrahuje rozpuszczalnikiem (np. octanem butylu) i pozostałość, po oddestylowaniu z ekstraktu rozpuszczalnika, dodaje do pierwotnej surowej frakcji fenoli dwuwodorotlenowych, z którą przerabia się ją razem.

Surowiec B również zadaje się kwasem (HCl lub H_2SO_4), zawarte w nim fenole dwuwodorotlenowe ekstrahuje rozpuszczalnikiem organicznym (najkorzystniej octanem butylu) i pozostałość, po odpędzeniu rozpuszczalnika, dzieli, drogą destylacji w aparacie kolumnowym pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci na trzy frakcje: 129—130° C, 130—145° i 145—148° C. Z frakcji pierwszej, najkorzystniej w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika, wykryształizowuje się technicznie lub ewentualnie chemicznie czystą 3-metylopirokatechinę, frakcję drugą dołącza się do pierwotnej surowej frakcji fenoli dwuwodorotlenowych, a frakcję trzecią 145—148° C dodaje się do analogicznej frakcji otrzymanej przez frakcjonowaną destylację pierwotnej frakcji surowej i poddaje wspólnie krystalizacji w celu wydzielienia 4-metylopirokatechiny.

Do strącania pirokatechiny można oprócz chlorku wapnia stosować również inne rozpuszczalne

sole metali drugiej grupy układu okresowego, a mianowicie Be, Mg, Sr lub Ba.

Przykład. 5 kg surowej frakcji podstawowej fenoli dwuwodorotlenowych rozdziela się w ostro oddzielającej kolumnie destylacyjnej, pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci, na cztery następujące frakcje

1) 122—134° C	wydajność	35 g
2) 134—136° C	"	1505 g
3) 136—145° C	"	225 g
4) 145—148° C	"	1345 g

Frakcję drugą 134—136° C poddaje się krystalizacji w mieszaninie 1935 cm³ tróchloroetylenu i 215 cm³ alkoholu metylowego, przy czym otrzymuje się 680 g (to znaczy 13,6% frakcji surowej) technicznie czystej pirokatechiny o temperaturze topnienia 103° C.

Frakcję czwartą 145—148° C poddaje się krystalizacji w mieszaninie 4035 cm³ benzenu i 4035 cm³ ligroiny, otrzymując 935 g (to znaczy 18,7% frakcji surowej) technicznie czystej 4-metylopirokatechiny o temperaturze topnienia 62,5° C.

Ługi macierzyste po krystalizacji drugiej frakcji 134—136° C łączy się z frakcją pierwszą 122—134° C oraz frakcją trzecią 136—145° C, przy czym otrzymuje się łącznie 1000 g mieszaniny zawierającej przeważnie 3-metylopirokatechinę. Mieszaninę tę rozpuszcza się w wodzie na roztwór 10%-owy i zadaje w pokojowej temperaturze w atmosferze azotu 428 g chlorku wapnia, rozpuszczonego w wodzie na roztwór 10%-owy i zadanego 400 g 2%-owego amoniaku. Wytrącający się osad zawierający sole wapniowe pirokatechiny i 4-metylopirokatechiny odsącza się, rozkłada kwasem (HCl lub H_2SO_4), ekstrahuje rozpuszczalnikiem (octan butylu), rozpuszczalnik oddestylowuje się i pozostałość przerabia razem z surową frakcją podstawową fenoli dwuwodorotlenowych. Przesącz pozostający po oddzieleniu wytrąconych soli wapniowych wkrapla się do 212 g stężonego kwasu solnego i ekstrahuje następnie trzykrotnie 600 cm³ octanu butylu. Z ekstraktu oddestylowuje się rozpuszczalnik i pozostałość wynoszącą 469 g rozdziela się w aparacie kolumnowym pod ciśnieniem 10 mm słupa rtęci na trzy frakcje

1) 129—130° C	wydajność	236 g
2) 130—145° C	"	30 g
3) 145—148° C	"	164 g

Pierwszą frakcję 129—130° C poddaje się krystalizacji z 472 cm³ benzenu otrzymując 172 g (to znaczy 3,4% frakcji surowej) technicznie czystej 4-metylopirokatechiny o temperaturze top-

nienia 66,7⁰ C. Drugą frakcję przerabia się razem z surową frakcją podstawową fenoli dwuwodorotlenowych. Trzecią frakcję 145—148⁰ C poddaje się razem z frakcją 145—148⁰ C, otrzymaną przy pierwszej destylacji surowych fenoli dwuwodorotlenowych, krystalizacji w celu wydzielenia 4-metylopirokatechiny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyosobniania pirokatechiny i jej 3- i 4-jednometylohomologów z mieszanin fenoli dwuwodorotlenowych z zastosowaniem kombinacji destylacji frakcjonowanej i strącania za pomocą roztworu soli metali drugiej grupy układu okresowego: Ca, Sr, Ba, Mg, i Be, znamienny tym, że mieszaninę rozdziela się przez destylację w aparacie kolumnowym pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci na cztery frakcje 122—134⁰ C, 134—136⁰ C, 136—145⁰ C i 145—148⁰ C, drugą i czwartą frakcję poddaje, korzystnie w obecności rozpuszczalnika organicznego, krystalizacji w celu wydzielenia pirokatechiny i 4-metylopirokatechiny, ługi macierzyste po krystalizacji drugiej frakcji łączy się z frakcją pierwszą i trzecią, uzyskaną mieszaninę rozpuszcza w wodzie i zadaje amoniakalnym roztworem soli metalu z wyżej wymienionej grupy, w temperaturze pokojowej, korzystnie w atmosferze azotu, następnie wytworzony osad metalowych soli pirokatechiny i 4-metylopirokatechiny oddziela się, rozkłada go kwasem, ekstrahuje rozpuszczalnikiem organicznym i pozostałość po oddestylowaniu tego rozpuszczalnika, przerabia razem z pierwszą mieszaniną, podczas gdy przesącz otrzymany po oddzieleniu osadu soli

metali zadaje się kwasem, ekstrahuje rozpuszczalnikiem organicznym, z ekstraktu oddestylowuje rozpuszczalnik i pozostałość rozdziela w aparacie kolumnowym pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci na trzy frakcje 129—130⁰ C, 130—145⁰ C, 145—148⁰ C, z których pierwszą po dodaniu rozpuszczalnika poddaje się krystalizacji w celu otrzymania 3-metylopirokatechiny, drugą dodaje się do mieszaniny pierwotnej, a trzecią poddaje się razem z frakcją 145—148⁰ C, otrzymaną przy pierwszym frakcjonowaniu, krystalizacji w celu wydzielenia 4-metylopirokatechiny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik do krystalizacji pirokatechiny stosuje się mieszaninę trójchloroetyleny i alkoholu metylowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik do krystalizacji 4-metylopirokatechiny stosuje się mieszaninę benzeny i ligroiny.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik do krystalizacji 3-metylopirokatechiny stosuje się benzen.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako środek do ekstrahowania wodnego roztworu fenoli dwuwodorotlenowych stosuje się octan butylu.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do strącania soli pirokatechiny i 4-metylopirokatechiny stosuje się roztwór chlorku wapnia.

Stalinovy
z á v o d y, n á r o d n í p o d n í k

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych.